Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Löwig, Carl,

Chemie der organischen Verbindungen

Bd.: 1

Zürich (1839)

Chem. 213 m-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073313-5

CHEMIE

DER

ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

VON

CARL LÖWIG,

Dr. der Medizin und Philosophie, Professor der Chemie an der Universität zu Zürich.

Bayerische Staatsbibliothek München

ERSTER BAND.

ZÜRICH,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH SCHULTHESS.

1839.

41. D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Durch die Forschungen im Gebiete der Chemie hat sich ergeben, dass in der Natur eine Anzahl Stoffe vorhanden sind, welche bis jetzt durch chemische Einwirkungen nicht in verschiedenartige Theile zerlegt werden konnten, und desshalb Elementarstoffe genannt werden. Die Chemie hat die Aufgabe, die Natur dieser Stoffe zu ergründen, die Gesetze kennen zu lernen, nach welchen dieselben in den verschiedenartigen Naturgegenständen vereinigt, und die Mittel anzugeben, wie die zusammengesetzten Stoffe in ihre näheren und entfernteren Bestandtheile zerlegt, und diese wieder zu neuen Verbindungen vereinigt werden können.

Das wechselseitige Verhalten der Elementarstoffe hat gezeigt, dass dieselben in zwei Klassen zerfallen: Elementarstoffe mit basischen (elektropositiven), und Elementarstoffe mit sauren (elektronegativen) Charakteren. Eine Grenze zwischen beiden Klassen lässt sich nicht angeben, weil überhaupt alle unsere Eintheilungen künstlich sind, und in der Natur selbst ein allmäliger Uebergang der einen Abtheilung zur andern zu beobachten ist. Die Elementarstoffe erscheinen als Glieder einer gemeinschaftlichen Kette; als Endpunkte derselben können Chlor und Kalium betrachtet werden, zwei Stoffe, welche in chemischer Beziehung als vollkommen entgegengesetzt erscheinen. Zwischen diesen beiden reihen sich die anderen Grundstoffe in dem Verhältnisse ihrer gemeinschaftlichen Eigenschaften an. So folgt auf das Kalium das Natrium, und auf der entgegengesetzten Seite auf das Chlor das Brom. Je mehr sich die Stoffe vom Kalium entfernen, desto mehr verschwinden die basischen Charakteren, und in demselben Verhältnisse treten die entgegengesetzten auf; um-

gekehrt verlieren die auf der sauren Reihe ihre sauren Eigenschaften, und erlangen dafür basische, je weiter sie von dem Chlor zu stehen kommen. In der Mitte müssen sich Stoffe begegnen, welche sich zum Chlor basisch und zum Kalium sauer verhalten.

Je mehr die Elemente in ihren Eigenschaften von einander abweichen, desto grösser ist die wechselseitige Verwandtschaft, d. h. mit desto grösserer Begierde suchen sie sich mit einander zu verbinden. Halten sich die entgegengesetzten Eigenschaften der Stoffe, welche mit einander in Verbindung treten, genau das Gleichgewicht, so ist das Produkt der Verbindung neutral; je mehr aber der eine Stoff überwiegend über den andern ist, desto mehr wird die Verbindung die Eigenschaften des überwiegenden Körpers zeigen. Die Indifferenz des Chlorkaliums erklärt sich durch die Annahme, dass die basische Natur des Kaliums genau durch die saure des Chlors gesättigt werde. Chlorwasserstoff erscheint als eine starke Säure, weil die basischen Eigenschaften des Wasserstoffs nicht hinreichen, um die sauren des Chlors zu sättigen. Kali ist eine Basis, weil die basische Natur des Kaliums in derselben überwiegend ist. Es ist ein fortwährendes Streben aller Elementarstoffe, sich unter einander so lange zu vereinigen, bis ihre Verwandtschaften zur Ruhe gebracht sind. Die Chemie hat alle Verbindungen zu betrachten, welche durch das Verwandtschaftsspiel der Elementarkörper und deren Verbindungen gebildet werden können. Sie sucht dieses Ziel zu erreichen, indem sie die Stoffe mit entgegengesetzten Eigenschaften in eine unmittelbare Berührung bringt. Je mehr die Elemente in ihren Eigenschaften übereinkommen, desto geringer ist die Neigung zur Verbindung, und mehrere haben bis jetzt durch die gewöhnlichen chemischen Hülfsmittel noch nicht direkt verbunden werden können. So war es noch nicht möglich, den Wasserstoff unmittelbar mit der Kohle zu vereinigen; ebenso wenig konnte der Stickstoff mit der Kohle, dem Wasserstoff und Sauerstoff verbunden werden; und dennoch ist eine ungemein grosse Anzahl von Verbindungen bekannt, welche aus den genannten Elementarstoffen zusammengesetzt sind. Diese Verbindungen finden

sich in den Thieren und Pflanzen; sie werden desshalb organische genannt, während diejenigen, welche unmittelbar, d. h. ohne Einwirkung der Lebensthätigkeit, aus den Elementarstoffen gebildet werden können, und aus welchen das ganze Mineralreich besteht, als unorganische Verbindungen erscheinen.

In den unorganischen Verbindungen finden sich alle Elementarstoffe vor; sie können nicht allein aus denselben gebildet werden, sondern sie lassen sich auch durch das Spiel der Verwandtschaften in ihre Bestandtheile zerlegen. Die Verbindung und die Trennung erfolgt nach wenigen einfachen mathematischen Gesetzen. Alle unorganischen Verbindungen, selbst die complicirtesten, sind binäre, oder lassen sich doch consequent als solche betrachten. Zu dieser Ansicht führt die Bildungs- und Zersetzungsweise derselben. So besteht die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, das Kali aus Kalium und Sauerstoff, und im schwefelsauren Kali lassen sich, wenn auch die Lagerung der einzelnen Theile nicht unmittelbar beobachtet werden kann, beide Stoffe, nämlich Schwefelsäure und Kali, als solche vorhanden annehmen, weil es aus diesen Körpern gebildet und wieder in dieselbe zerlegt werden kann. Es ist ein wesentlicher Charakter der unorganischen Verbindungen, dass sie sowohl aus ihren Bestandtheilen gebildet, als in dieselben wieder getrennt werden können.

In der fast unzähligen Anzahl von organischen Verbindungen finden sich, mit wenigen Ausnahmen, nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vor; diese Elemente werden durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen und Thiere in mannigfachen Verhältnissen unter einander zu sauren, basischen und indifferenten Verbindungen vereinigt. Bei den einfachen Verbindungsgesetzen in der unorganischen Natur wird die Vielartigkeit der Verbindungen durch die grosse Anzahl der Elementarstoffe bedingt; in der organischen hingegen wird das Gleiche erreicht, durch das Vermögen der genannten 4 Stoffe sich, man möchte fast sagen, in allen Verhältnissen vereinigen zu können. Und in der That, es giebt nicht leicht einen Gegenstand, der mehr zur Bewunderung anregt, als die Betrachtung der orga-

nischen Verbindungen. Dieselben Elementarstoffe, nur auf verschiedene Weise unter einander vereinigt, ja sogar in denselben quantitativen Verhältnissen mit einander verbunden, bringen Verbindungen hervor, welche sowohl in physikalischer, als chemischer und physiologischer Beziehung die grösste Mannigfaltigkeit darbieten. Nur Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und die aus diesen Körpern bestehenden Verbindungen, sind geeignet zu dem eigentlichen Ersatze des durch die Lebenskraft verbrauchten Materials. Die übrigen Elementarstoffe, so wie die unorganischen Verbindungen, üben in der Regel, wenn sie in den Organismus gelangen, und nicht wieder aus demselben entfernt werden, und nicht zur Erreichung bestimmter Verrichtungen nothwendig sind, eine Reaction auf denselben aus, welche häufig das Erlöschen der Lebenskraft zur Folge hat.

Werden die während der Lebensthätigkeit erzeugten Verbindungen aus dem organischen Wesen abgeschieden, so können sie durch chemische Einwirkung auf mannigfache Weise zersetzt und dadurch in neue Verbindungen übergeführt werden. So zerfällt der Zucker, unter gewissen Umständen, in Kohlensäure und Weingeist; unter andern durch Absorption von Sauerstoff in Humussäure und Ameisensäure. Der Weingeist kann in Aether, in Aldehyd, in Essigsäure etc. verwandelt werden, und welche ungemein grosse Anzahl von neuen Verbindungen entsteht nicht bei der sogenannten trocknen Destillation. Die Kohlensäure und der Weingeist, welche sich bei der Gährung einer bestimmten Menge Zuckers bilden, enthalten dieselben Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, als der angewandte Zucker. Kohlensäure und Weingeist können aber nicht mehr zu Zucker vereinigt werden. Während also aus den Zersetzungsprodukten eine unorganische Verbindung, begabt mit allen frühern Eigenschaften, wieder gebildet werden kann, lässt sich, mit sehr wenigen Ausnahmen, aus denen einer organischen Verbindung der ursprüngliche Körper nicht wieder herstellen, und dieser Umstand nöthigt gegenwärtig noch zu einer Trennung der Chemie in organische und unorganische. Nur zersetzen

lässt sich der organische Körper in eine Menge neuer eigenthümlicher Stoffe, in welche öfters noch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Schwefel etc., so wie auch unorganische Verbindungen eintreten.

Wenn es jedoch auch nicht gelingen sollte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Zucker zu bereiten auf ähnliche Weise, wie sich schwefelsaures Kali aus Schwefel, Sauerstoff und Kalium darstellen lässt, so liegen bereits doch Thatsachen vor, die mit Bestimmtheit zu der Annahme berechtigen, dass es gelingen werde, Zucker, Stärkmehl, organische Salzbasen etc., theils durch Zersetzung, theils durch Verbindung organischer Stoffe darzustellen, eine Annahme, welche noch vor wenigen Jahren als eine Ungereimtheit verworfen worden wäre.

Die organische Chemie erhielt von dem Zeitpunkte an eine sichere Basis, wo der rein analytische Weg bei den Untersuchungen in derselben betreten wurde. So lange nicht die Elementarzusammensetzung einer organischen Verbindung und der Produkte bekannt ist, in welche dieselbe bei der chemischen Zersetzung zerfällt, so lange lassen sich die Beziehungen nicht feststellen, welche zwischen den Zersetzungsprodukten und der ursprünglichen Substanz statt finden. Es sind mehrere Arbeiten in der organischen Chemie bekannt, welche, was Fleiss und Ausdauer in der Untersuchung anbetrifft, immer als Muster gelten können. Aber sie haben der Wissenschaft nicht vollen Gewinn gebracht, weil die Untersuchungen hauptsächlich nur die Darstellung verschiedener Stoffe beabsichtigten; aber die Zusammensetzung der einzelnen Stoffe blieb unerforscht, und desshalb auch die Einsicht in den eigentlichen Hergang der Untersuchung verschlossen. Die Ursache, warum die organische Elementaranalyse so lange vernachlässigt wurde, lag zum Theil in dem Umstande, dass die unorganische Chemie bis auf die letzte Zeit die Thätigkeit der ausgezeichnetsten Chemiker in Anspruch genommen hatte; die Entdeckungen folgten in derselben Schlag auf Schlag. Zum Theil aber lag die Ursache in der Unvollständigkeit oder vielmehr in der schwierigen Handhabung der zur Analyse nöthigen

Apparate. Die meisten Chemiker hatten eine wahre Abneigung vor der Anstellung einer organischen Analyse. Es unterliegt daher keinem Zweifel, die Entdeckung der Apparate, welche gegenwärtig allgemein zur Analyse organischer Körper angewandt werden, ist die wichtigste, welche je für die wissenschaftliche Begründung der organischen Chemie gemacht worden ist.

Die organische Chemie betrachtet die Verbindungen, welche durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen und Thiere gebildet werden, so wie

1) die Veränderungen, Zersetzungen und Verbindungen, welche sie erleiden, wenn sie ausserhalb des Organismus bestimmten chemischen Einwirkungen ausgesetzt werden, und
2) die Veränderungen und chemischen Zersetzungen, welchen sie im Organismus während des Lebens unterliegen. (Chemische Physiologie.)

Die zweite Aufgabe wird sie erst dann genügend zu lösen vermögen, wenn die erste in ihren Hauptbeziehungen beantwortet ist.

Nur dann, wenn die Verwandlungen der organischen Verbindungen und die Umstände bekannt sind, unter welchen dieselben ausserhalb des Organismus erfolgen, wenn nachgewiesen ist, dass ähnliche Veränderungen künstlich hervorgerufen werden können, als die sind, welche im lebenden Körper beobachtet werden, wird es möglich sein, mit Erfolg die Gesetze zu studieren, nach welchen die den organischen Wesen als Nahrung dargebotenen Stoffe verändert, und wie durch den Einfluss der Luft und des Wassers neue Verbindungen gebildet werden; wenn anders auch die Physiologen sich ernstlich mit dem Studium der Chemie beschäftigen und aufhören, fortwährend eine organische Chemie vorzutragen, wie sie allenfalls vor 16 Jahren gelehrt werden konnte, so wie das Publikum mit Hypothesen zu unterhalten, welche in den Augen der Einsichtsvollen schon längst in das Reich der Mährchen versetzt worden sind. Welche glänzende Resultate sich ergeben, wenn der Physiologe mit gründlichen chemischen Kenntnissen seine Untersuchungen unternimmt, hat unter andern *Joh.*

Müller in neuester Zeit hinreichend gezeigt. Ist der Physiologe zu der Einsicht gelangt, dass zu seinen Forschungen ein gründliches chemisches Studium nöthig ist, und findet er sich durch dasselbe nicht mehr in die Lage versetzt, bei Beantwortung der wichtigsten Fragen sich in allgemeinen Phrasen zu verlieren, dann wird sich auch die innere Heilkunde zu einer mehr positiven Wissenschaft erheben. Die Lehre von dem Verdauungsprozesse, von der Wirkung der organischen Gifte und der Arzneimittel im Allgemeinen wird eine andere Richtung gewinnen, wenn die auffallenden Wirkungen ins Klare gebracht sein werden, welche oft scheinbar höchst indifferente Stoffe auf organische Verbindungen hervorzubringen vermögen. Ja, ohne sich zu sehr in das Reich der Vermuthungen zu verlieren, lässt sich voraussagen, dass in kürzerer oder längerer Zeit eine gänzliche Revolution der innern Heilkunde bevorsteht, von der freilich diejenigen nichts ahnden, an welchen die neuesten Entdeckungen in der organischen Chemie spurlos vorübergehen, und die, um ja mit der Chemie in keinen Conflikt zu gerathen, sich an den alten bekannten Satz halten, dass dieselbe der Heilkunde niemals irgend einen Nutzen gebracht hat, und fernerhin auch keinen bringen wird.

Das vorliegende Werk beschäftigt sich mit den organischen Verbindungen und ihren Veränderungen ausserhalb des Organismus. Es besteht aus einem speciellen und einem allgemeinen Theil. Im erstern sind die wichtigsten bekannten Thatsachen so vollständig als möglich abgehandelt, und die in der Natur vorkommenden Verbindungen nach ihren gemeinschaftlichen Eigenschaften, so viel es die Wissenschaft zulässt, zusammengestellt. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde den Zersetzungen gewidmet; die Produkte der Zersetzung sind in der Regel sogleich bei den Stoffen abgehandelt, aus denen sie entstehen. Die mehr unorganischen Verhältnisse, so namentlich die Salze der organischen Säuren, finden sich nur in so fern besprochen, als nothwendig erschien zur Charakterisirung der organischen Substanz. Dass das Cyan bei den Stickstoff-haltigen Säuren beschrieben wurde, bedarf wohl keiner Rechtfertigung, und ebenso wenig die alphabetische Abhandlung der-

jenigen Stoffe, deren chemische Natur bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Alle Thermometerangaben beziehen sich auf die hunderttheilige Scala.

Im allgemeinen Theil sind die Veränderungen, welche die organischen Verbindungen bei der sogenannten freiwilligen Zersetzung, bei der trocknen Destillation, durch die Einwirkung des Chlors, Broms etc. erleiden, so wie überhaupt die Ergebnisse des speciellen Theils in allgemeiner Beziehung aufgefasst und abgehandelt. Die sich hieraus ergebenden allgemeinen Resultate sind zum Schlusse benutzt zur Würdigung der verschiedenen Ansichten, welche bis jetzt über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen aufgestellt worden sind.

SPECIELLER THEIL.

ORGANISCHE SÄUREN,
deren
VERBINDUNGEN UND ZERSETZUNGS-PRODUKTE.

Die organischen Säuren bestehen:

a. aus *Kohlenstoff* und *Sauerstoff*.
b. » *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Sauerstoff*.
c. » *Kohlenstoff* und *Stickstoff*.
d. » *Kohlenstoff*, *Stickstoff* und *Sauerstoff*.
e. » *Kohlenstoff*, *Stickstoff* und *Wasserstoff*.
f. » *Kohlenstoff*, *Stickstoff*, *Wasserstoff* und *Sauerstoff*.

Auch verbinden sich unorganische Säuren mit organischen Verbindungen zu eigenthümlichen organischen Säuren.

Organische Säuren, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

Die aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden organischen Säuren finden sich theils schon fertig gebildet in der Natur, wie die Kleesäure und Honigsteinsäure, theils entstehen sie durch Zersetzung organischer (Kleesäure) und unorganischer Verbindungen (Kleesäure, Croconsäure).

Kleesäure.

Oxalsäure. Acidum Oxalicum.

Wasserfrei, nur in Verbindung mit Basen, $C_2 O_3$.
Als Hydrat $C_2 O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 36,29. $O = 100$. 452,87.
100 Theile = C 33,76. O 66,24.

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse des kleesauren Bleioxyds.

Vorkommen: Die Kleesäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie findet sich: frei in den Kichererbsen (Cicer arietinum), an Kali gebunden im Sauerklee (Oxalis acetosella), in Verbindung mit Kalk in sehr vielen Lichenarten, welche oft bis zur Hälfte von ihrem Gewichte kleesauren Kalk enthalten. Auch im Thierreiche, namentlich in Harnsteinen, hat man sie angetroffen.

Bildung. Die Kleesäure entsteht künstlich auf mannigfache Weise, theils durch Oxydation des Kohlenoxydgases, theils durch vielfache Zersetzungen organischer Verbindungen. 1) Kohlenoxydkalium, welches bei der Kaliumbereitung gewonnen wird, aber auch direct durch Zusammenbringen von Kohlenoxyd mit erwärmtem Kalium dargestellt werden kann, mit Wasser zusammen gebracht, bildet durch Wasserzersetzung kleesaures und croconsaures Kali. (*L. Gmelin* und *Liebig*. Pogg. Ann. VII. 525.)

2) Bei der Zersetzung der meisten organischen Verbindungen, als Zucker, Stärkmehl, Holz, Weingeist, organischer Säuren, flüchtiger Oele, Leim etc., durch Salpetersäure, bildet sich neben andern Producten Kleesäure. Aehnlich der Salpetersäure wirken auch Ueberchlorsäure, Uebermangansäure und andere Oxyde, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben. Die Bildung der Kleesäure erfolgt, indem die genannten Körper Sauerstoff an die organischen Verbindungen abtreten, den Wasserstoff derselben ganz und den Kohlenstoff so weit oxydiren, dass derselbe mit dem Sauerstoff der organischen Materie Kleesäure bildet. Es ist nicht anzunehmen, dass der Sauerstoff der Salpetersäure direct die Bildung der Kleesäure veranlasst. Ist die Menge der Salpetersäure zu gross, so bildet sich keine Kleesäure, sondern Kohlensäure.

3) Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Holzfaser, Baumwolle, Zucker, Stärkmehl, Gummi, Milchzucker, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Bernsteinsäure, Seide, Harnsäure entsteht Kleesäure. Zugleich beobachtet man Entwicklung von Wasserstoffgas, Bildung von Essigsäure, und bei stickstoffhaltigen Körpern von Cyan und Ammoniak. Die starke basische Natur des Kalis veranlasst eine Umsetzung der Bestandtheile der organischen Substanz, welche bei den genannten organischen Körpern näher bezeichnet wird, zu Kleesäure, Essigsäure und andern Verbindungen. (*Gay-Lussac*. Ann. de chim. et de phys. XLI. p. 398. Pogg. Annal. XVII. 171, 528.)

4) Bei der Einwirkung des Cyans auf Ammoniakflüssigkeit wird neben blausaurem Ammoniak, cyansaurem Ammoniak, welches sich beim Abdämpfen in Harnstoff verwandelt, kleesaures Ammoniak gewonnen. (*Wöhler*. Pogg. Annal. III. 177.) Aus 3 Atomen Cyan und 4 Atomen Wasser entstehen 1 Atom kleesaures Ammoniak, 1 Atom Blausäure und 1 Atom Cyansäure; die Blausäure verbindet sich mit Ammoniak, die Cyansäure bildet mit einem andern Theil Ammoniak Harnstoff.

3 At. Cyan	. . .	$N_6\,C_6$
4 » Wasser	. . .	$H_8\,O_4$
		$N_6\,C_6\,H_8\,O_4$.

Es entstehen:

1 At.	kleesaures Ammoniak	$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$
1 »	Blausäure . .	$N_2\,C_2\,H_2$
1 »	Cyansäure . .	$N_2\,C_2\quad O$
		$N_6\,C_6\,H_8\,O_4$.

5) Bei der Einwirkung von Chlorgas auf *feuchte* Harnsäure entsteht neben andern, stickstoffhaltigen, Produkten, als Cyansäure, Ammoniak, auch Kleesäure. (*Liebig*, l. c. XV. 567.)

Darstellung. 1) Aus Kleesalz. 1 Atom Kleesalz ($2\,C_2\,O_3$ + KO + aq = 129) wird durch 1 Atom kohlensaures Kali (70) in einfach kleesaures Kali verwandelt. Dasselbe wird mit 2 Atomen in Wasser gelöstem krystallisirtem Bleizucker (380) vermischt. Das entstandene kleesaure Bleioxyd wird durch 2 Atome Schwefelsäurehydrat (98), welches mit 8—10 Theilen Wasser verdünnt wurde, zusammengebracht. Aus der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten wässrigen Lösung wird durch Abdampfen die Kleesäure in Krystallen erhalten.

2) 1 Theil Zucker wird in 6 Theile verdünnter Salpetersäure von 1,12 sp. G. gelöst und die erhaltene Lösung so lange erwärmt, als noch Stickstoffoxydgas entweicht. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt die Kleesäure, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. In der Mutterlauge bleibt Metaweinsäure.

Eigenschaften. Die Kleesäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 3 Atomen Wasser ($C_2\,O_3$ + 3 aq.). An einem warmen Orte zerfallen diese Krystalle in ein weisses Pulver, Hydrat der Kleesäure $C_2\,O_3$ + aq., unter Entweichung von 2 Atomen Wasser. Bringt man Kleesäurehydrat mit Bleioxyd zusammen, so wird das Hydratwasser abgeschieden und es bildet sich wasserfreies kleesaures Bleioxyd ($C_2\,O_3$ + Pb). Die Kleesäure ist unter den organischen Säuren die stärkste Säure. 1 Theil derselben ertheilt 200,000 Theilen Wasser einen sauren Geschmack. Sie ist in 8 Theilen kalten Wassers löslich. Die Kleesäure wirkt giftig.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Auflösung der Kleesäure erleidet weder bei Zutritt noch bei Abhaltung von Luft eine Veränderung.

2) Kleesäurehydrat vorsichtig auf 165° erhitzt, erleidet keine Zersetzung, bei 187,7° zerfällt sie fast vollständig in Ameisensäure, welche gegen das Ende sehr concentrirt erhalten wird, und in ein Gemenge von 6 Maass Kohlensäure und 5 Maass Kohlenoxydgas. Wird Kleesäurehydrat auf 171° erhitzt, so sublimirt die Säure grösstentheils unverändert und man erhält schöne Krystalle von Kleesäurehydrat. Ein Theil aber zersetzt sich auf die

angegebene Weise. Gewöhnliche krystallisirte Säure schmilzt bei 98° und zersetzt sich erst bei 154°, indem sie zuvor Wasser verliert, auf ähnliche Weise, wie das Hydrat. (*Turner.* Pogg. Annal. XXIV. 166. *Gay-Lussac.* Annal de chim. et de phys. T. XLVI. 218. Pogg. Annal. XXI. 586.)

12 At.	Kleesäure	$C_{24}\ O_{36}$
1 »	Wasser	$H_2\ O_1$
		$C_{24}\ H_2\ O_{37}$

zerfallen in:

1 At.	Ameisensäure	$C_2\ H_2\ O_3$
12 »	Kohlensäure	$C_{12}\ O_{24}$
10 »	Kohlenoxydgas	$C_{10}\ O_{10}$
		$C_{24}\ H_2\ O_{37}$.

Es könnte aber auch angenommen werden, 2 At. Kleesäurehydrat zerfallen in 2 At. Kohlensäure und 1 At. Ameisensäure; und die letztere zum Theil in Wasser und Kohlenoxydgas.

Werden *kleesaure Salze* bei abgehaltener Luft erhitzt, so sind die Zersetzungsprodukte verschieden, je nach der Basis. Gibt dieselbe in einer hohen Temperatur Kohlensäure nicht ab, so entweicht Kohlenoxydgas und es bleibt kohlensaures Salz (kleesaures Kali). Vermag die Basis in der Glühhitze die Kohlensäure nicht zurückzuhalten, so entweicht entweder ein Gemenge aus gleichen Maassen Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas mit Hinterlassung der reinen Basis (kleesaurer Kalk), oder blos Kohlensäure, während das Metall regulinisch abgeschieden wird (kleesaures Kobaltoxyd und die meisten kleesauren schweren Metallsalze). Wird die Kleesäure als eine Verbindung von Kohlenoxyd ($C\ O$) mit Kohlensäure ($C\ O_2$) betrachtet, so erklären sich die angeführten Zersetzungen sehr leicht.

3) Nimmt 1 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff auf, so bilden sich 2 At. Kohlensäure. Daher verwandeln alle sauerstoffhaltige Verbindungen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Iodsäure (unter Abscheidung von Iod), die Superoxyde, einige edle Metalloxyde, wie Silberoxyd, Goldoxyd (unter Reduction des Metalls), die Kleesäure in Kohlensäure.

4) Kleesäurehydrat absorbirt trocknes Chlorgas; wird zu der weissen Masse Wasser gebracht, so entstehen Salzsäure und Kohlensäure. Krystallisirte Kleesäure und Chlor bilden sogleich Salzsäure und Kohlensäure. (*Döbereiner.*)

1 At.	Kleesäure	$C_2\ O_3$
1 »	Wasser	$H_2\ O$
1 »	Chlor	Chl_2
		$C_2\ H_2\ O_4\ Chl_2$

zerfallen in:

2 At. Kohlensäure . . .	C_2	O_4
1 » Chlorwasserstoffsäure	H_2	Chl_2
	$C_2\,H_2\,O_4\,Chl_2$.	

Brom verhält sich wie Chlor.

5) Concentrirte Schwefelsäure sowohl mit Kleesäurehydrat als krystallisirter Säure auf 100 — 106^0 erwärmt zersetzt dieselbe, indem sie das Wasser aufnimmt, in gleiche Maasse Kohlensäure und Kohlenoxydgas. (*Döbereiner*, *Turner*, *Gay-Lussac.*)

1 At. Kleesäure . . $C_2\,O_3$

zerfällt in:

1 At. Kohlensäure .	C	O_2
1 » Kohlenoxydgas	C	O
	$C_2\,O_3$.	

Dieses Verhalten benutzt man zur Erkennung der Kleesäure. War die Säure rein, so darf die Schwefelsäure nicht geschwärzt werden. Auf gleiche Weise, wie sich die Kleesäure zur Schwefelsäure verhält, verhalten sich auch die kleesauren Salze.

6) Chlorwasserstoffsaures Gas mit feuchter Kleesäure zusammengebracht verursacht eine ähnliche Zersetzung wie die Schwefelsäure. Unter gewissen Umständen scheint jedoch Chlorwasserstoffsäure eine Verbindung mit Kleesäure bilden zu können (*Dumas*), welcher bei der Essigsäure erwähnt ist.

7) Kalihydrat mit Kleesäurehydrat zusammengeschmolzen, verursacht die Bildung von kohlensaurem und ameisensaurem Kali.

2 At. Kleesäure . .	C_4	O_6
1 » Wasser . . .		$H_2\,O$
	$C_4\,H_2\,O_7$	

bilden:

2 Atom Kohlensäure .	C_2	O_4
2 » Ameisensäure	$C_2\,H_2\,O_3$	
	$C_4\,H_2\,O_7$.	

8) Kalium mit Kleesäurehydrat erwärmt verbrennt lebhaft zu kohlensaurem Kali unter Abscheidung von Kohle.

Kleesaure Salze.

Die Kleesäure wetteifert in der Verwandtschaft zu den Basen mit den stärksten unorganischen Säuren, und namentlich mit der Schwefelsäure, welche sie aus einigen Verbindungen (Gyps) abscheidet. Sie bildet mit den Salzbasen basische, neutrale und saure Salze. Mit Kali bildet die Kleesäure 3 Verbindungen in den Verhältnissen zu 1, 2 und 4 Atome Säure. Das 4fach saure Salz ent-

hält noch 3 At. Wasser und kann daher betrachtet werden als eine Verbindung von 1 At. einfach kleesaurem Kali + 3 At. Kleesäurehydrat. Enthalten die einfach kleesauren Salze Wasser, so verlieren sie dasselbe bei einer Temperatur von 100°. Nur das Kalk- und das Barytsalz halten 1 At. Wasser selbst bei 100° noch zurück, und liefern daher auch bei ihrer Zersetzung durch hohe Temperatur Kohlenwasserstoff, was bei den wasserfreien Salzen nicht der Fall ist. Die meisten einfach kleesauren Salze sind in Wasser unlöslich; nur die rein alkalischen sind leicht löslich. Besonders zeichnen sich der kleesaure Kalk und das kleesaure Bleioxyd durch ihre Unlöslichkeit aus. Die Kalkerde wird von der Kleesäure eben so vollständig niedergeschlagen als der Baryt von der Schwefelsäure; desshalb wird auch die Kleesäure unter Zusatz von Ammoniak in der analytischen Chemie zur Fällung des Kalks angewandt. Die unlöslichen kleesauren Salze sind löslich in Salpetersäure, und einige auch etwas in überschüssiger Kleesäure. Die Zusammensetzung der Kleesäure hat man durch Analyse des kleesauren Bleioxyds gefunden.

Von den kleesauren Salzen wird das sogenannte Kleesalz ($2\,C_2\,O_3 + KO + aq$) im Grossen dargestellt. Dieses Salz dient zur Darstellung der Kleesäure und der kleesauren Salze, so wie auch zum Ausbringen der Rost- und Tintenflecken.

Oxamid.

$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 46,26. $O = 100$. 554,869.

100 Theile N 31,02, C 27,08, H 4,54, O 36,36.

Bildung und Darstellung. Wird neutrales kleesaures Ammoniak in einer Retorte erhitzt, so erhält man nach *Dumas*: (Ann. de chimie et de phys. T. 44. p. 129. Pogg. Ann. IX. 477.) Ammoniak, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Cyan und Oxamid, welches theils sublimirt, theils, wenn die Hitze nicht zu weit getrieben, in der Retorte zurückbleibt. Nach *Mohr* verwandelt sich das kleesaure Ammoniak zuerst in Oxamid und Wasser; die übrigen Produkte, welche zugleich noch bei der Destillation erscheinen, sind Zersetzungsprodukte des Oxamids, welches aus allen Salzgemengen erhalten wird, aus denen durch doppelte Zersetzung kleesaures Ammoniak entstehen kann. Die Ausbeute des Oxamids ist daher um so grösser, je mehr eine zu hohe Temperatur vermieden wird, was besonders erreicht werden kann, wenn dem kleesauren Ammoniak Salmiak zugesetzt wird. Die Sublimation des letztern erfolgt bei niedrigerer Temperatur als die Zersetzung des Oxamids. (Annal. der Pharm. XVIII. 327.)

Am leichtesten und in grösster Menge erhält man das Oxamid, indem Verbindungen der Kleesäure mit Aether oder andern organischen Körpern (kleesaurer Holzäther nach *Dumas*) durch wässriges Ammoniak zerlegt werden.

Eigenschaften. Das Oxamid ist ein weisses, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver; dagegen löst es sich etwas in Weingeist und Aether. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack und zeigt weder saure noch alkalische Reaction.

Zersetzungen. 1) Das Oxamid erleidet bei der gewöhnlichen Temperatur keine Veränderung. Wird es in einer offenen Röhre erhitzt, so verflüchtigt es sich vollständig. In einer Retorte erhitzt schmilzt es theilweise, kocht, dabei sublimirt ein kleiner Theil unverändert, der übrige zersetzt sich, es bildet sich Cyan, während eine braune, sehr voluminöse und ungemein leichte Kohle zurückbleibt.

Werden die Dämpfe von Oxamid durch eine glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt es ohne Ablagerung von Kohle in kohlensaures Ammoniak, Blausäure Kohlenoxydgas und eine dickölige Flüssigkeit, die sich an dem kalten Ende der Röhre absetzt und bald völlig zu einer weissen Masse — Harnstoff — erstarrt. (*Liebig.* Ann. der Pharmac. IX. 14.)

	4 At. Oxamid .	$N_8\,C_8\,H_{16}\,O_8$
zerfallen in:	1 At. Harnstoff .	$N_4\,C_2\,H_8\,O_2$
	1 » Blausäure .	$N_2\,C_2\,H_2$
	2 » Kohlensäure	$C_2\,O_4$
	2 » Kohlenoxyd	$C_2\,O_2$
	1 » Ammoniak .	$N_2\,H_6$
		$N_8\,C_8\,H_{16}\,O_8$.

2) Das Verhalten der Salpetersäure, des Braunsteins und der Schwefelsäure, des Chlors, Broms etc. ist nicht untersucht.

3) Schwefelsäure im Ueberschuss mit Oxamid zusammengebracht bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor. Allein in der Wärme löst es sich anfangs und entwickelt dann Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu gleichen Maasstheilen, während schwefelsaures Ammoniak zurückbleibt.

	1 At. Oxamid . .	$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$
	1 » Wasser . .	$H_2\,O_1$
		$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$
zerfallen in:		
	1 At. Ammoniak .	$N_2\,H_6$
	2 » Kohlensäure .	$C\,O_2$
	1 » Kohlenoxyd .	$C\,O$
		$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$.

Vergleiche die Zersetzung der Kleesäure durch Schwefelsäure (S. 5.).

4) Mit concentrirter Kalilauge in grossem Ueberschuss gekocht entwickelt sich Ammoniak und es bleibt kleesaures Kali.

1 At. Oxamid	. .	$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$
1 » Wasser	. .	$H_2\,O$
		$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$
bilden:		
1 At. Ammoniak	.	$N_2\ \ H_6$
1 » Kleesäure	.	$C_2\ \ O_3$
		$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$.

5) Kalium, mit Oxamid erwärmt, zersetzt dasselbe unter lebhafter Feuererscheinung, unter Bildung von Cyankalium, kohlensaurem Ammoniak und Kohlenoxydgas.

3 At. Oxamid	. .	$N_6\,C_6\,H_{12}\,O_6$
zerfallen in:		
1 At. Cyan	. . .	$N_2\,C_2$
2 » Ammoniak	.	$N_4\ \ H_{12}$
2 » Kohlensäure		$C_2\ \ O_4$
2 » Kohlenoxyd		$C_2\ \ O_2$
		$N_6\,C_6\,H_{12}\,O_6$.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung des Oxamids.

Aus der Zusammensetzung des Oxamids und aus den Zersetzungen, welche es erleidet, ergibt sich, dass über die Art, wie die Bestandtheile unter einander vereinigt, verschiedene Theorien aufgestellt werden können:

1) Das Oxamid kann betrachtet werden als eine Verbindung von Kleesäure $C_2\,O_3 - O = C_2\,O_2$ (*Kohlenoxyd*) und Ammoniak $N_2\,H_6 - H_2 = N_2\,H_4$ (eine hypothetische Verbindung, *Amid*), also als Kohlenoxyd-Amid. Die Bildung des Oxamids (Oxaliumammid von Acidum Oxalicum und Ammoniak) erfolgt dann, indem aus 1 At. Sauerstoff der Kleesäure und 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks 1 At. Wasser entsteht. (*Dumas.*)

1 At. Kleesäure.

1 At. Oxamid.	2 Kohlenoxyd +	O	1 At. Wasser.
	$(C_2\,O_2)$		
	$(N\,H_4)$		
	1 Amid +	H_2	

Ammoniak.

Verwandelt sich das Oxamid durch Behandlung mit kaustischen Alkalien wieder in kleesaures Ammoniak, so wird 1 At. Wasser zerlegt. Der Sauerstoff bildet mit 2 At. Kohlenoxyd wieder Kleesäure und der Wasserstoff verwandelt das Amid in Ammoniak.

2) Da 1 At. Cyan und 3 At. Wasser kleesaures Ammoniak bilden (s. Bildung der Kleesäure 4), da ferner das Oxamid bei der trocknen Destillation Cyangas entwickelt und mit Kalium zusammengebracht Cyankalium bildet, so lässt sich auch das Oxamid als eine feste Verbindung von 1 At. Cyan und 2 At. Wasser betrachten. Die Bildung des Oxamids würde demnach erfolgen, indem die Bestandtheile der Kleesäure und des Ammoniaks zu 1 At. Cyan und 3 At. Wasser zusammentreten; das Cyan hält 2 At. Wasser zurück und bildet Oxamid, während 1 At. Wasser ausgeschieden wird.

	1 At. kleesaures Ammoniak	.	$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$
bilden:			
	1 At. Cyan } Oxamid	. .	$N_2\,C_2$
	2 » Wasser } Oxamid	. .	$H_4\,O_2$
	1 » Wasser		$H_2\,O_1$
			$N_2\,C_2\,H_6\,O_3$.

Bei der Umwandlung des Oxamids in kleesaures Ammoniak wird 1 At. Wasser aufgenommen, und aus 1 At. Cyan und 3 At. Wasser wieder kleesaures Ammoniak gebildet.

Diese Ansicht wird noch unterstützt durch das Verhalten der sauerstoffsauren Ammoniaksalze im Allgemeinen und des ameisensauren Ammoniaks im Speciellen in einer hohen Temperatur. Dieses Salz zerfällt nämlich in 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 3 At. Wasser. Die Ameisensäure kann aber (siehe Zersetzung der Kleesäure 2.) als eine Verbindung von Kleesäure + H_2 betrachtet werden. Die Umwandlung des kleesauren Ammoniaks in Cyan und Wasser geschieht dann auf gleiche Weise wie die Bildung der Cyanwasserstoffsäure und Wasser aus ameisensaurem Ammoniak. (Siehe Ameisensäure.)

3) Das wasserfreie kleesaure Ammoniak kann als eine Verbindung von 1 At. Cyan mit 3 At. Wasser betrachtet werden, denn $C_2\,O_3 + N_2\,H_6 = N_2\,C_2 + H_6\,O_3$. Das Oxamid würde dann durch Ausscheidung von 1 At. Wasser gebildet werden. (*Poggendorff.*)

4) 1 At. Harnstoff $N_4\,C_2\,O_2\,H_8$ + 2 At. Kohlenoxyd $C_2\,O_2$ sind gleich $N_4\,C_4\,O_4\,H_8$ = 2 At. Oxamid. Demnach wäre das Oxamid eine Verbindung von Harnstoff und Kohlenoxyd. (Siehe Harnstoff.)

5) Auch kann das Oxamid als eine quaternäre organische Verbindung betrachtet und angenommen werden, dass erst durch Einwirkung von Reagentien sich die Bestandtheile zu binären Verbindungen vereinigen.

Croconsäure.

Acidum croconicum.

Wasserfrei $C_5\,O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 64,52. $O = 100$. 782,175.

100 Theile C 43,28. O 56,72.

Von *L. Gmelin* entdeckt.

Ob die krystallisirte Säure Wasser enthält, ist nicht untersucht. Bei 100° verliert sie kein Wasser.

Die Zusammensetzung der Croconsäure ergab sich aus der Analyse des croconsauren Kalis (*Liebig. L. Gmelin*) und des croconsauren Bleioxyds (*Heller*).

Vorkommen. Die Croconsäure findet sich nicht gebildet in der Natur.

Bildung. Die Croconsäure entsteht durch Zersetzung von Kohlenoxydkalium, welches bei der Kaliumbereitung als Nebenprodukt gewonnen wird; aber auch nach *Liebig* und *Heller* direct durch Erwärmen von Kalium in Kohlenoxydgas erhalten werden kann. Nach *Heller* (Ueber die Rhodizonsäure und Croconsäure von Florian Heller. Prag, bei Haase, 1837. S. 22.) wird das Kohlenoxydkalium am leichtesten gewonnen, wenn ein Gemenge von Pottasche und Kohle in einer eisernen Flasche geglüht wird. Die Kohle muss in dem Verhältniss vorhanden sein, dass die Kaliumdämpfe sogleich sich mit dem Kohlenoxyd verbinden und so das Ueberdestilliren des Kaliums so viel wie möglich verhindert wird.

Nach *Liebig* (Pogg. Ann. XXXIII. 95) besteht das Kohlenoxydkalium aus $C_7\,O_7 + K_2$. Löst sich diese Verbindung in Wasser, so werden 2 At. Wasser zerlegt, Wasserstoffgas entwickelt und 1 At. croconsaures und 1 At. kleesaures Kali gebildet.

1 At. Kohlenoxydkalium . .	$C_7\,O_7$		K_2
2 » Wasser		$O_2\,H_4$	
	$C_7\,O_9\,H_4\,K_2$.		

Es entstehen:

1 At. croconsaures Kali . .	$C_5\,O_5$		K
1 » kleesaures Kali . . .	$C_2\,O_4$		K
4 » Wasserstoffgas		H_4	
	$C_7\,O_9\,H_4\,K_2$.		

Aber schon *L. Gmelin* (Pogg. Ann. IV. 59.) und *Liebig* (ibid. XXIII. 97.) beobachteten bei Auflösung von Kohlenoxydkalium in Wasser auch ein rothes Salz, und vermutheten, dass dasselbe bei Ueberschuss von Kali in croconsaures und kleesaures Kali zerfalle.

Nach *Heller* bildet sich beim Auflösen von Kohlenoxydkalium in Wasser zuerst ein neues Salz, rhodizonsaures Kali ($C_3 O_5$ + $2 KO$), welches sich zum Theil in Wasser auflöst, zum Theil als rothes Pulver abscheidet, während anfangs ölbildendes Gas und später Kohlenoxydgas entweicht.

1 At. Kohlenoxydkalium	$C_7 O_7 \quad K_2$
2 » Wasser	$O_2 H_4$
	$C_7 O_9 H_4 K_2$

zerfallen in:

1 At. basisch rhodizonsaures Kali .	$C_3 O_7 \quad K_2$
2 » ölbildendes Gas	$C_2 \quad H_4$
2 » Kohlenoxydgas	$C_2 O_2$
	$C_7 O_9 H_4 K_2$.

Die Auflösung des basisch rhodizonsauren Kalis zerfällt nun ferner, und zwar um so schneller, ja sogleich, je mehr freies Kali vorhanden, in 1 At. croconsaures, 2 At. kleesaures Kali und 3 At. reines Kali, welches an der Luft Kohlensäure anzieht, unter Entwicklung von 5 At. Sauerstoffgas. Die Lösung verliert dann ihre rothe Farbe und nimmt eine gelbe an.

3 At. basisch rhodizonsaures Kali . $C_9 O_{21} K_6$

zerfallen in:

1 At. croconsaures Kali	$C_5 O_5 \quad K$
2 » kleesaures Kali	$C_4 O_8 \quad K_2$
3 » reines Kali	$O_3 \quad K_3$
5 » Sauerstoffgas	O_5
	$C_9 O_{21} K_6$.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Entwicklung von Sauerstoffgas von *Heller* nicht genügend dargethan worden ist.

Darstellung. Fein geriebenes croconsaures Kali wird mit Weingeist geschüttelt, zu dem man weniger Schwefelsäure hinzufügt, als zur vollkommnen Zersetzung des Kalisalzes nöthig ist. Man filtrirt nach stattgefundener Zersetzung vom schwefelsauren und überschüssigen croconsauren Kali ab, und verdunstet den Weingeist.

Eigenschaften. Die Croconsäure erscheint in durchsichtigen rothgelben Prismen. Ihr Geschmack ist herbsäuerlich; sie ist geruchlos. Sie röthet Lakmuspapier. In Wasser, Weingeist und

Aether leicht löslich. Sie färbt stark gelb (daher auch der Name von το κροκον, der Safran oder das Eigelb).

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Lösung der Croconsäure scheint keine Zersetzung zu erleiden.

2) Bei höherer Temperatur wird sie unter lebhaftem Verglimmen zersetzt, unter Abscheidung von lockerer Kohle und (wahrscheinlich) Entwicklung von Kohlenoxydgas.

3) Salpetersäure zersetzt die Säure, die gelbe Farbe verschwindet sogleich; was jedoch gebildet wird, ist nicht untersucht. Ebenso wenig kennt man die Einwirknng anderer sauerstoffhaltiger Körper.

4) Chlor zu einer Auflösung des croconsauren Kalis gefügt, bringt sogleich Entfärbung hervor, ohne das geringste Aufbrausen; die Flüssigkeit enthält ein krystallisirbares, sehr auflösliches Salz, sie ist sehr sauer, und reducirt Quecksilberoxyd unter Aufbrausen.

Croconsaure Salze.

Die Croconsäure bildet mit den Salzbasen die croconsauren Salze. Diese sind theils gelb, theils gelbroth, theils gelbbraun gefärbt. Einige sind in Wasser löslich, andere unlöslich. Die löslichen krystallisiren beim gelinden Verdampfen in deutlichen, durchsichtigen Krystallen. Auch in Alkohol und Aether sind mehrere löslich. Die croconsauren Salze werden an der Luft weder im trocknen noch aufgelösten Zustand verändert.

Die croconsauren Salze werden erhalten theils durch directe Vereinigung (die alcalischen Salze), theils durch Zersetzung von croconsaurem Kali mit andern Salzen (croconsaure unlösliche Metalloxyde).

Das croconsaure Kali reducirt Goldauflösung. Von den croconsauren Salzen ist die Kaliverbindung die wichtigste und interessanteste.

Rhodizonsäure.

Acidum rhodizonicum.

Wasserfrei $C_3 O_5$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 58,36. $O = 100$. 729,30.
100 Theile C 31,64. O 68,36.

Von *Heller* entdeckt und näher untersucht.

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse des rhodizonsauren Bleioxyds und des rhodizonsauren Kalis.

Bildung. Die Entstehung der Rhodizonsäure aus dem Kohlenoxydkalium ist bei der Croconsäure angegeben.

Darstellung. Das Kohlenoxydkalium wird eine kurze Zeit der Luft ausgesetzt (Dasselbe verwandelt sich auf die schon bezeichnete Weise in rhodizonsaures Kali. Durch zu langes Verweilen an der Luft zersetzt sich dasselbe, besonders bei Anwesenheit von freiem Kali, in croconsaures und kleesaures Salz.) und dann so lange mit Weingeist behandelt, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wird. Der Rückstand ist rhodizonsaures Kali. Dasselbe wird in absolutem Alkohol vertheilt und eine solche Menge mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt, als zur Zersetzung des Kalisalzes nöthig ist, oder bis eine Probe von Chlorbarium beim Zusetzen von etwas Salzsäure nicht getrübt wird. Es wird vom schwefelsauren Kali abfiltrirt und die weingeistige Lösung verdunstet.

Eigenschaften. Die Rhodizonsäure stellt farblose, durchsichtige, nadelförmige oder auch körnige Krystalle dar. Sie besitzt einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack, aber keinen Geruch. Verdunstet ein Tropfen der Lösung auf der Hand, so färbt er die Stelle, wo er gelegen, gelblichroth. Die Säure röthet Lakmuspapier bleibend. In Wasser, Aether und Alkohol ist sie leicht löslich. Die Lösungen sind farblos.

Zersetzungen. 1) Die Auflösung der Säure erleidet keine Zersetzung.

2) Sie erträgt eine weit grössere Hitze als die des siedenden Wassers. In höherer Temperatur jedoch wird sie zerlegt; sie färbt sich grauschwarz; es entwicklen sich gasförmige Körper; es bleibt kein Rückstand.

Wahrscheinlich bilden sich aus:

1 At.	Rhodizonsäure .	$C_3\,O_5$
2 At.	Kohlensäure . .	$C_2\,O_4$
1 »	Kohlenoxyd . .	$C\ O$
		$C_3\,O_5$.

Die rhodizonsauren Salze werden lange vor dem Glühen zersetzt. Es scheidet sich Kohle aus, zugleich entsteht kohlensaures Salz, oder Oxyd, oder auch Metall. Die Zersetzung kommt mit der von kleesauren Salzen in gewisser Beziehung überein. (S. 4.)

3) Concentrirte Säuren zersetzen die Rhodizonsäure sehr schnell; was gebildet wird, ist nicht untersucht. Auch die Einwirkung des Chlors etc. ist nicht bekannt.

4) Die Auflösung der Rhodizonsäure in Alkohol reducirt Chlorgold.

Rhodizonsaure Salze.

Die rhodizonsauren Salze zeichnen sich fast alle durch eine rosenrothe bis blutrothe Farbe aus. (Von dieser Eigenschaft der Säure ist ihr Name abgeleitet: ῥοδίζω »ich färbe rosenroth«.) Reibt man die Salze mit einem Polirstahl, so nehmen sie einen ausgezeichneten Metallglanz an. Die Salze werden theils direct, theils durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten. Die meisten sind in Wasser und alle in Weingeist schwer oder unauflöslich. Das Kalisalz besteht aus 2 At. Kali und 1 At. Säure; desshalb zersetzt sich die wässrige Lösung in croconsaures und kleesaures Salz. Ueberhaupt scheint diese Säure nur basische Salze zu bilden; so besteht die Bleiverbindung aus 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Säure.

Honigsteinsäure.

Wasserfrei $C_4\ O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1.$ 48,48. $O = 100.$ 606,74.
100 Theile C 51. O 49.

Von *Klaproth* entdeckt. *Wöhler* hat die Säure genauer untersucht und in Verbindung mit *Liebig* die Zusammensetzung durch Analyse des honigsteinsauren Silberoxyds gefunden. (Pogg. Ann. VII. 325. XVIII. 161.)

Vorkommen. Im Honigstein (honigsteinsaure Alaunerde), welcher sich in Braunkohlenlagern findet. Auch durch Behandeln des Bernsteins mit Salzsäure soll nach *Hünefeld* Honigsteinsäure gewonnen werden.

Bildung. Künstliche Bildung ist nicht bekannt.

Darstellung. Fein geriebener Honigstein wird mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Es bildet sich unter Aufbrausen eine Lösung von honigsteinsaurem Ammoniak, welche man krystallisiren lässt. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das ausgewaschene honigsteinsaure Bleioxyd wird mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene Auflösung der Säure wird zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften. Die Honigsteinsäure bildet ein weisses, kaum krystallinisches Pulver. Aus der kalten weingeistigen Lösung erhält man sie *durch freiwillige Verdunstung* in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Sie schmeckt sehr sauer, ist luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Die wässrige Lösung der Honigsteinsäure scheint keine Veränderung zu erleiden.

2) Sie verträgt, ohne zu schmelzen, ziemlich starke Hitze, ehe sie verkohlt wird. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt sich, unter Zurücklassung von Kohle, ein krystallinisches, schmelzbares Sublimat, wahrscheinlich eine neue Säure, ohne gleichzeitige Bildung brenzlicher Produkte.

3) Concentrirte rauchende Salpetersäure wirkt selbst im Kochen nicht auf die Säure ein.

4) Die Einwirkung des Chlors ist nicht bekannt.

5) Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Honigsteinsäure nicht verändert, in kochender löst sie sich auf, ohne dass sich die Schwefelsäure schwärzt, oder sich schweflichte Säure entwickelt. Ja man kann die Schwefelsäure ganz abdampfen ohne die Honigsteinsäure zu verändern.

6) Merkwürdig ist die Wirkung des kochenden Weingeists auf die Honigsteinsäure. Beim Abdampfen der kochenden Lösung bildet sich eine feste, durchsichtige, gummiartige Masse, ohne die mindeste Spur von Krystallisation. Wird diese Masse mit Wasser übergossen, so verwandelt sie sich nach 24 Stunden in ein weisses in Wasser wenig lösliches Pulver, welches einen sauren Geschmack besitzt.

Honigsteinsaure Salze.

Die honigsteinsauren Salze sind noch wenig bekannt. Sie werden direct durch einfache (salpetersaures Silberoxyd gibt mit freier Honigsteinsäure honigsteinsaures Silberoxyd) und doppelte Wahlverwandtschaft gewonnen, wozu am besten das honigsteinsaure Ammoniak gewählt wird. Mit Kali gibt sie ein einfach- und zweifachsaures Salz. Das honigsteinsaure Ammoniak krystallisirt in grossen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen, und zwar in 2 verschiedenen, von einander unabhängigen Formen. Die meisten honigsteinsauren Salze sind unauflöslich.

Verhalten des honigsteinsauren Ammoniaks in hoher Temperatur.

Wird das honigsteinsaure Ammoniak einer trocknen Destillation unterworfen, so entweicht zuerst Ammoniak, dann viel Blausäure, und es sublimirt eine smaragdgrüne krystallinische Substanz, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst und demselben einen sehr bittern Geschmack ertheilt. (*Wöhler* und *Liebig*, Pogg. Ann. XVIII. 164.) Dieser gelbe Körper ist noch nicht untersucht. Vergleicht man diese Zersetzung mit der analogen des kleesauren und ameisensauren Ammoniaks, so findet man eine grosse Analogie; es wäre demnach wohl möglich, dass die gelbe Substanz ein dem Oxamid entsprechender Körper wäre.

Ueber die Substanz, welche sich bei der Behandlung der Honigsteinsäure mit kochendem Weingeist bildet.

Das weisse Pulver, welches bei Behandlung der Honigsteinsäure mit kochendem Weingeist erhalten wird, und welches bereits erwähnt worden, schmilzt beim Erhitzen sehr leicht und gesteht dann zu einer strahlenförmig krystallisirten Masse. Stärker in offener Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme, wie ein Harz. Beim Erhitzen in einer Glasröhre verkohlt sich die Substanz ohne deutlich zu sublimiren. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer. Mit Ammoniak erhält man eine krystallinische Verbindung. (*Wöhler.*) Ob diese eigenthümliche Säure eine der Mandelsäure analoge Zusammensetzung hat, oder ob sie eine Verbindung von Honigsteinsäure mit Weingeist oder Aether ist, ist nicht bekannt. Jedenfalls aber ist diese Säure eine für die Theorie der organischen Säuren wichtige Verbindung.

Versuch, Honigsteinsäure durch Zersetzung von Bernsteinsäure zu erhalten.

Die Honigsteinsäure verhält sich, was die Zusammensetzung anbetrifft, zur Bernsteinsäure, wie die Kleesäure zur Ameisensäure. Wie man die letztere als eine Wasserstoffverbindung der Kleesäure betrachten kann, lässt sich die Bernsteinsäure als eine Verbindung von Honigsteinsäure und Wasserstoff ansehen.

$$C_2\,O_3 = \text{Kleesäure} + H_2 = \text{Ameisensäure.}$$
$$C_4\,O_3 = \text{Honigsteinsäure} + H_4 = \text{Bernsteinsäure.}$$

Liebig und *Wöhler* (Pogg. Ann. XVIII. 162.) versuchten durch Behandlung der Bernsteinsäure mit Chlor, dasselbe in Honigsteinsäure umzuwandeln, erhielten aber ein negatives Resultat, wie übrigens schon aus der Beständigkeit der Bernsteinsäure zur Salpetersäure geschlossen werden konnte.

Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Die Anzahl der Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist sehr gross. Viele finden sich schon fertig gebildet in der organischen Natur, sowohl im Pflanzenreich wie im Thierreich; so die Ameisensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Gerbesäure etc. Andere werden durch Zersetzung organischer Verbindungen gebildet, und zwar:

a. durch trockne Destillation natürlich vorkommender Säuren mit überwiegendem Sauerstoffgehalt. Diese Säuren werden brenzliche oder Pyro-Säuren genannt. Jedoch entstehen auf diese

Weise auch Säuren, welche in der Natur vorkommen, wie z. B. die Fumarsäure durch trockne Destillation der Aepfelsäure, und die Ameisensäure durch Erhitzen der Kleesäure.

b. durch Zersetzung in Wasser gelöster natürlich-organischer Säuren durch den Einfluss der Luft. So entsteht die Gallussäure aus der Gerbsäure, die Benzoesäure aus dem Bittermandelöl.

c. durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Verbindungen. So entsteht Schleimsäure aus Gummi, Benzoesäure aus Bittermandelöl, und Weinsäure, ebenfalls eine in der Natur vorkommende Säure, aus Zucker.

d. Einige organische Säuren haben die Eigenschaft mit organischen Stoffen sich zu verbinden, und dadurch eigenthümliche organische Säuren zu bilden, in welchen die in der Verbindung vorkommende Säure durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr erkannt werden können. So verbindet sich die Ameisensäure mit dem Bittermandelöl und bildet die Mandelsäure.

e. Auch durch Einwirkung von Kalihydrat auf organische Verbindungen bilden sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säuren. So erhält man Essigsäure durch Behandeln von Weinsäure mit Kalihydrat.

f. Durch Einwirkung von starken Salzbasen auf die Fette werden sehr viele Säuren erhalten, welche aber (wahrscheinlich) schon gebildet in den Fetten vorkommen. Auf gleiche Weise erhält man aus dem Asparagin die Asparaginsäure, aus dem Amygdalin die Amygdalinsäure.

In mehrern Säuren verhält sich die Menge des Sauerstoffs zum Wasserstoff wie im Wasser, *Essigsäure*, in einigen ist der Sauerstoff überwiegend über den Wasserstoff, *Weinsäure*, in andern ist umgekehrt der Wasserstoff vorherrschend über den Sauerstoff, *Benzoesäure.*

Diejenigen Säuren, welche nicht schon fertig gebildet in der organischen Natur angetroffen werden, werden zum Theil bei den Substanzen beschrieben, aus welchen sie gebildet worden, weil die Kenntniss dieser Säuren mit der Geschichte der organischen Substanz oft im innigsten Zusammenhange steht.

Ameisensäure.

Acidum formicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_2 H_2 O_3$.
Ameisensäurehydrat $C_2 H_2 O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 37,29. $O = 100$. 465,36.
100 Theile C 32,85. H 2,68. O 64,47.

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse des ameisensauren Bleioxyds. (*Berzelius* und *Göbel.*)

Die Eigenschaften der Ameisensäure wurden besonders von *Berzelius*, *Göbel* und *Döbereiner* erforscht.

Vorkommen. Der saure Geschmack der Ameisen rührt von der Ameisensäure und Aepfelsäure (?) her.

Bildung. 1) Durch Erhitzen von Kleesäurehydrat bildet sich Ameisensäure. (S. Kleesäure.)

2) Dieselben organischen Stoffe, welche mit Salpetersäure Kleesäure bilden, wie Zucker, Gummi, Stärkmehl, nicht flüchtige organische Säuren, Weingeist etc., geben, mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser behandelt, durch Destillation Ameisensäure. Der Braunstein oxydirt folglich nicht so vollständig als die Salpetersäure, und namentlich nicht den ganzen Wasserstoffgehalt. Ausser Ameisensäure bildet sich besonders beim Zucker und der Stärke eine grosse Menge Kohlensäure. Ausserdem entsteht öfters noch Essigsäure, und um so mehr, je mehr Wasserstoff die organische Substanz enthält. Sehr sauerstoffreiche organische Stoffe, wie die Weinsäure, geben wenig Ameisensäure aber sehr viele Kohlensäure (*Döbereiner.* Gilberts Ann. LXXI. 107. *Wöhler.* Pogg. Ann. XV. 309.). Es ist wahrscheinlich, dass durch die erste Einwirkung des Braunsteins und der Schwefelsäure auf Stärke und Rohrzucher zuerst Traubenzucker gebildet, der letztere in Kohlensäure und Weingeist zerlegt, und der Weingeist durch Oxydation in Wasser und Ameisensäure verwandelt wird. (S. Weingeist.)

1 At. Weingeist . . .	$C_4\,H_{12}\,O_2$	nehmen auf
aus dem Braunstein . .	O_8	
	$C_4\,H_{12}\,O_{10}$.	

Es können sich bilden:

2 At. Ameisensäure . .	$C_4\,H_4\,O_6$
4 » Wasser	$H_8\,O_4$
	$C_4\,H_{12}\,O_{10}$.

Der Zucker und die Stärke lassen sich als Verbindungen von Ameisensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser betrachten. Nach dieser Annahme oxydirt der Sauerstoff des Braunsteins den Kohlenwasserstoff zu Kohlensäure und Wasser.

1 At. Stärke	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$

kann angesehen werden als:

3 At. Ameisensäure .	$C_6\,H_6\,O_9$
6 » Kohlenwasserstoff	$C_6\,H_{12}$
1 » Wasser . . .	$H_2\,O$
	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$
Werden aus dem Braunstein aufgenommen	O_{18}
	$C_{12}\,H_{20}\,O_{28}$.

so können entstehen:

3 At. Ameisensäure .	$C_6\ H_6\ O_9$	
6 » Kohlensäure .	$C_6\ O_{12}$	
7 » Wasser . . .	$H_{14}\ O_7$	
	$C_{12}\ H_{20}\ O_{28}$.	

3) Durch Erwärmen der Essigsäure mit Iod- oder Ueberiodsäure wird, unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Iod, Ameisensäure erhalten.

1 At. Essigsäure . . .	$C_4\ H_6\ O_3$	nehmen auf
von der Iodsäure . . .	O_6	
	$C_4\ H_6\ O_9$.	

Es entstehen:

1 At. Ameisensäure . .	$C_2\ H_2\ O_3$
2 » Kohlensäure . .	$C_2\ O_4$
2 » Wasser	$H_4\ O_2$
	$C_4\ H_6\ O_9$.

4) Wird reines Kali in Weingeist gelöst, so bildet sich, bei Zutritt der Luft unter Sauerstoffabsorption, neben Essigsäure auch Ameisensäure. (*Connell.* Pogg. Ann. XXXI. 173.)

5) Holzgeist absorbirt, unter Vermittlung von Platinmohr, Sauerstoffgas und verbrennt langsam zu Ameisensäure und Wasser. (*Dumas.*)

1 At. Holzgeist	$C_2\ H_8\ O_2$ (?)	absorbiren
aus der Luft	O_4	
	$C_2\ H_8\ O_6$.	

Es bilden sich:

1 At. Ameisensäure . .	$C_2\ H_2\ O_3$
3 » Wasser	$H_6\ O_3$
	$C_2\ H_8\ O_6$.

6) Kocht man Blausäure oder Cyanmetalle mit Schwefelsäure oder Salzsäure oder ätzenden Alkalien und Wasser, so erhält man entweder Ammoniak, welches mit der Säure verbunden bleibt, und Ameisensäure, welche überdestillirt, oder ameisensaures Salz unter Entwicklung von Ammoniak.

Wird eine concentrirte Auflösung von Cyankalium bei Ausschluss der Luft im Sieden gehalten, so verwandelt es sich in ameisensaures Ammoniak. (*Pelouze.* Ann. de chim. et de phys. XLVIII. 395. Pogg. Ann. XXIV. 505. *Kuhlmann.* Pogg. Ann. XVI. 367.)

1 At. Blausäure . .	$N_2\,C_2\,H_2$	zersetzen sich mit
3 » Wasser . . .	$H_6\,O_3$	
	$N_2\,C_2\,H_8\,O_3$	

und bilden:

1 At. Ammoniak . .	$N_2\ \ H_6$
1 » Ameisensäure .	$C_2\,H_2\,O_3$
	$N_2\,C_2\,H_8\,O_3$.

7) Bei der Zersetzung des Chlorals, Bromals, Chloroforms und Bromoforms durch wässrige Alkalien entsteht Ameisensäure.

1 At. Chloroform .	$C_2\,H_2\,Chl_6$
3 » Kali	$O_3\,K_3$
	$C_2\,H_2\,Chl_6\,O_3\,K_3$.

Es entstehen:

3 At. Chlorkalium .	$Chl_6\ \ K_3$
1 » Ameisensäure .	$C_2\,H_2\ \ O_3$
	$C_2\,H_2\,Chl_6\,O_3\,K_3$.

Aehnlich ist die Zersetzung des Chlorals etc. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXIV. 265.)

Darstellung. 1) Aus den Ameisen. Die Ameisen werden mit etwas Wasser zerquetscht und der Saft ausgepresst. Dieser wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, abgedampft und der trockne Rückstand mit einem Gemisch von Schwefelsäure und gleich viel Wasser destillirt.

2) *Döbereiner* giebt folgende Vorschrift: 1 Theil Zucker, 2 Theile Wasser und 3 Theile fein geriebener Braunstein werden auf 60° erwärmt und nach und nach 3 Theile Schwefelsäure unter beständigem Umrühren zugesetzt. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so wird bis zur Trockne destillirt, wobei eine verdünnte Säure von 1,12 Sp. G. erhalten wird. Eine stärkere Säure erhält man, wenn man 1 Theil Stärke, 4 Theile Braunstein und 4 Theile Wasser innig mengt, das Gemenge, zu dem man nach und nach 4 Theile Schwefelsäure hinzugefügt hat, langsam erwärmt und nach stattgefundener Gasentwicklung 4½ Theile überdestillirt. Statt Zucker und Stärke kann auch Weinsäure angewandt werden. — Das Destillat sättigt man mit Bleioxyd oder kohlensaurem Natron, dampft es ab und destillirt den trocknen Rückstand mit Schwefelsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt worden ist.

Darstellung des Hydrats der Ameisensäure. Vollkommen trocknes und fein geriebenes ameisensaures Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas in einem passenden Apparate zerlegt. Es bildet sich Schwefelblei und Ameisensäurehydrat, welches durch gelindes

Erwärmen überdestillirt und durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit wird.

Eigenschaften. Das Hydrat der Ameisensäure raucht schwach an der Luft. Erwärmt brennt die Säure mit blauer Flamme. Ihr Gefrierpunkt liegt bei 1° und ihr Siedepunkt bei 99°. Spezif. Gewicht = 1,235. Sie wirkt sehr ätzend, wenn sie auf die Haut gebracht wird. Mit Wasser mischt sie sich ohne Erwärmung und unter Abnahme des spez. Gewichts in allen Verhältnissen.

Zersetzungen. 1) An der Luft erleidet die Ameisensäure keine Veränderung. Unter Vermittlung von Platinmohr zerfällt sie in Kohlensäure und Wasser.

2) Sie lässt sich unverändert destilliren. Leitet man sie durch eine glühende Röhre, so wird sie zerlegt unter Bildung brennbarer Gase.

Werden die ameisensauren Salze einer hohen Temperatur ausgesetzt, so wird die Ameisensäure zerlegt; einige Salze liefern, wie z. B. das Kalisalz, besonders im Anfange unveränderte Ameisensäure. Wird basisch ameisensaurer Kalk oder ein Gemenge von ameisensaurem Kalk mit Kalkhydrat destillirt, so zerlegt sich die Säure vollständig. Es entwicklen sich Gase, wahrscheinlich Wasserstoffgas, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche zum Theil mit der Basis verbunden bleibt. Ausserdem wird eine braune, aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit gewonnen, aus welcher durch mehrmalige Destillation über Kalk eine flüchtige Flüssigkeit erhalten wird, welche leichter als Wasser ist und nicht sauer reagirt, Formicon. ?

3) Wird Ameisensäure mit Oxyden in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff abgeben, so zerfällt sie in Kohlensäure und Wasser. Sie reducirt daher die edlen Metalloxyde und Metallsalze, namentlich Quecksilber- und Silberoxydverbindungen unter Entwicklung von Kohlensäure. Noch schneller wirken die ameisensauren Salze, besonders das Natronsalz. Wegen dieser Eigenschaft wird die Ameisensäure in der analytischen Chemie benutzt.

Braunstein und Salpetersäure wirken auf gleiche Weise. *Göbel* schlägt vor, zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Ameisensäure in einer wässrigen Lösung, diese mit Braunstein zu erwärmen und aus der Menge Kohlensäure, welche sich entwickelt, die vorhanden gewesene Menge Ameisensäure zu berechnen. Die Zersetzung kann auch zugleich dazu dienen, um den Sauerstoffgehalt des Braunsteins zu bestimmen. Die Maasse Kohlensäure, welche frei werden, mit 2 dividirt, drücken die Maasse Sauerstoff aus, welche der Braunstein verloren hat.

4) Auf das Hydrat der Ameisensäure wirkt trocknes Chlorgas nicht ein. Ist Wasser zugegen, so erhält man Salzsäure und Kohlensäure unter Zersetzung von Wasser.

1 At.	Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_3$
1 »	Wasser	$H_2 O$
2 »	Chlor	Chl_4
		$C_2 H_4 O_4 Chl_4$.

Es entstehen:

2 At.	Kohlensäure	$C_2 \quad O_4$
2 »	Chlorwasserstoffsäure .	$H_4 \quad Chl_4$
		$C_2 H_4 O_4 Chl_4$.

Chlorgold und Chlorplatina erleiden von der freien Ameisensäure keine Veränderung. Ameisensaure Salze hingegen fällen fein vertheiltes Gold und Platin; einfach Chlorquecksilber verwandeln sie in Halbchlorquecksilber. (*Göbel.*)

5) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Ameisensäure, indem sie ihr das Wasser entzieht. Es bildet sich Kohlenoxydgas und Wasser. Auf gleiche Weise wirkt sie auch auf die ameisensauren Salze. (*Döbereiner.* Gilberts Ann. LXXII. 200.)

1 At.	Ameisensäure . .	$C_2 H_2 O_3$

zerfällt in:

2 At.	Kohlenoxydgas .	$C_2 \quad O_2$
1 »	Wasser	$H_2 O$
		$C_2 H_2 O_3$.

Es lässt sich jedoch die Ameisensäure mit vielem Wasser verdünnen, ohne dass die bezeichnete Wirkung der Schwefelsäure aufgehoben wird; die Zersetzung beginnt augenblicklich. Die Schwefelsäure scheint daher nicht allein durch Wasserentziehung zu wirken, sondern auch durch Contact.

6) Die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure, das Verhalten des Kalihydrats und die Einwirkung des Kaliums auf Ameisensäurehydrat sind nicht untersucht.

Ameisensaure Salze.

Die Ameisensäure ist eine schwache Säure, übertrifft aber in der Verwandtschaft zu den Basen die Essigsäure. Die Salze werden durch Sättigen der reinen oder kohlensauren Basen oder deren Hydrate mit verdünnter Ameisensäure gewonnen. Die ameisensauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Mehrere krystallisiren sehr deutlich, so das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Kupferoxyd-, Zinkoxydsalz etc. Einige krystallisiren mit Wasser, so enthält

das Natronsalz 2 At., das Kupfersalz 4 At. Wasser; andere krystallisiren ohne Wasser, wie das Barytsalz. Viele ameisensaure Salze sind auch in Weingeist löslich. Das Bleioxydsalz hingegen ist in wässrigem Weingeist unlöslich. Dieses Verhalten benutzt man, um die Ameisensäure, wenn sie gemeinschaftlich mit Essigsäure vorkommt, zu trennen.

Um sowohl die freie, als an Salzbasen gebundene Ameisensäure zu erkennen, benutzt man ihr Verhalten zum Quecksilberoxyd, wodurch sie sich auch, wie zuerst *Döbereiner* gezeigt hat, bestimmt von der Essigsäure unterscheidet.

Verhalten des ameisensauren Ammoniaks beim Erhitzen.

Das ameisensaure Ammoniak ist weiss, sehr löslich in Wasser und von frischem, stechendem Geschmack. Bei 120° schmilzt es vollkommen, bei 140° giebt es ein reines Ammoniak ab, bei 180° zerfällt es in Blausäure und Wasser. Diese Zersetzung gelingt nach *Pelouze* am besten in einer langen engen Röhre, die in Quecksilber gesteckt wird, welches man auf 180—200° erhitzt hat. Es destillirt dann blos Blausäure und Wasser über.

1 At.	Ameisensäure .	$C_2 H_2 O_3$
1 »	Ammoniak . .	$N_2 \quad H_6$
		$N_2 C_2 H_8 O_3$

zerfallen in:

1 At.	Blausäure . .	$N_2 C_2 H_2$
3 »	Wasser . . .	$H_6 O_3$
		$N_2 C_2 H_8 O_3$.

Diese Zersetzung ist ganz gleich der des salpetersauren Ammoniaks in Stickoxydulgas und Wasser.

Dass umgekehrt aus Blausäure und Wasser ameisensaures Ammoniak entsteht, ist bereits erwähnt worden. (*Pelouze*. Pogg. Ann. XXIV. 508. *Geiger*. Annalen der Pharm. 1832. I. 44—61. *Winkler*. Buchners Rep. XLI. 331.)

Formicon. ?

Wird trockner ameisensaurer Kalk mit seinem gleichen Gewicht Kalkhydrat destillirt, so erhält man neben gasförmigen Körpern eine wässrige neutrale Flüssigkeit, auf der ein braunes dickliches Oel schwimmt, während geschwärzter kohlensaurer Kalk zurückbleibt.

Wird das braune Oel mehrmals über sein gleiches Volumen Kalk rectificirt, so erhält man ein dünnflüssiges farbloses Destillat, von ätherischem Geruch, das Formicon. Dasselbe siedet unter

100 °, schwimmt auf Wasser, ohne sich darin zu lösen, löst sich in Aether und Weingeist, ist brennbar und vollkommen neutral.

Es kann angenommen werden, das Formicon entstehe auf ähnliche Weise aus der Ameisensäure, wie das Aceton aus der Essigsäure, durch Zerfallen derselben in 1 At. Formicon und 1 At. Kohlensäure. Eine Analyse, welche mit dem Formicon vorgenommen wurde, spricht aber nicht für diese Ansicht, indem eine zu grosse Menge Wasser erhalten wurde. Auch wird sie durch das gleichzeitige Auftreten der übrigen Producte nicht unterstützt. Jedoch war das zur Analyse benutzte Formicon, welches nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann, wahrscheinlich nicht ganz wasserfrei.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Ameisensäure.

Wird die Zusammensetzung der Ameisensäure mit der der Kleesäure verglichen und die Entstehung der erstern aus der letztern berücksichtigt, so lässt sich die Ameisensäure als eine Wasserstoffsäure der Kleesäure betrachten. (S. 16.) Nach dieser Ansicht müssten jedoch die wasserfreien ameisensauren Salze Wasserstoff-frei sein, was durch die Analyse des ameisensauren Bleioxyds widerlegt wird. Eben so wenig wird diese Ansicht unterstützt durch das Verhalten des Chlors zu Ameisensäurehydrat, welches auf dasselbe nicht einwirkt. In einigen Fällen, namentlich bei der Zersetzung des Chlorals, entsteht Ameisensäure, wenn mit dem Kohlenoxyd im Augenblick seines Freiwerdens Wasser in Berührung kommt, und in der That kann die Ameisensäure als eine Verbindung beider Körper betrachtet werden.

1 At. Kohlenoxyd .	$C_2\ O_2$
1 » Wasser . . .	H_2O
= 1 At. Ameisensäure	$C_2H_2O_3$.

Die sauren Eigenschaften der Ameisensäure sprechen jedoch gleichfalls gegen diese Ansicht, und wir haben uns in der Ameisensäure nicht das Wasser als solches, sondern seine Bestandtheile zu denken. Will man die Existenz eines Formicons zugeben, so kann man die Ameisensäure als eine Verbindung von Kohlensäure mit Formicon betrachten.

1 At. Formicon . .	$C\ H_2O$ (?)
1 » Kohlensäure .	$C\ O_2$
= 1 At. Ameisensäure	$C_2H_2O_3$.

So wie die Kohlensäure als eine Sauerstoffverbindung des Kohlenoxyds erscheint, kann das Formicon als die Wasserstoffverbindung desselben betrachtet werden. Die Bildung der Ameisen-

säure aus Kohlenoxyd und Wasser würde dann darin bestehen, dass der Wasserstoff mit 1 At. Kohlenoxyd Formicon und der Sauerstoff mit 2 At. Kohlenoxyd Kohlensäure bilde. Auch die Entstehung der Ameisensäure aus Kleesäure kann auf ähnliche Weise erklärt werden.

W e i n s ä u r e.

Acidum tartaricum Weinsteinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_4 H_4 O_5$.
Weinsäurehydrat $C_4 H_4 O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 66,56. $O = 100$. 830,71.
100 Theile C 36,81. H 3,00. O 60,19.

Zur Analyse benutzte *Berzelius* das weinsaure Bleioxyd. (Pogg. Ann. XIX. 309.) Ausser *Berzelius* haben noch *Herrmann* (Pogg. Ann. XVIII. 370.) und *Prout* (ibid. XII. 271.) die Weinsäure analysirt.

Vorkommen. Die Weinsäure ist eine in der organischen Natur sehr verbreitete Säure; sie findet sich fast in allen sauren Früchten. Frei trifft man sie in dem Safte der Tamarinden, im Pfeffer, in den unreifen Trauben etc.; an Basen gebunden im Traubensaft als Weinstein, welcher sich während der Gährung absetzt, im Sauerampfer etc.

Bildung. 1) Löst man Metaweinsäure in Wasser auf, so verwandelt sie sich nach *Erdmanns* Entdeckung (Journal für prakt. Chemie IX. 257.) nach und nach in Weinsäure um. Diese Umwandlung erfolgt um so schneller, wenn die Metaweinsäure mit Kali nicht vollständig gesättigt wird. In kurzer Zeit schlägt sich Weinstein nieder.

2) Durch Schmelzen verwandelt sich die Traubensäure in Weinsteinsäure. ?

Darstellung. Die Weinsäure wird aus dem Weinstein ($2\ C_4 H_4 O_5 + KO + aq.$) erhalten. Derselbe wird in kochendem Wasser gelöst und so lange zur Lösung geschlemmte Kreide zugefügt, als noch Entwicklung von Kohlensäure erfolgt. Man erhält einen Niederschlag von weinsaurem Kalk und eine Auflösung von einfach weinsaurem Kali. Zu der letzteren fügt man so lange Chlorcalciumlösung, als noch ein Niederschlag von weinsaurem Kalk entsteht. Sämmtlich erhaltenen weinsauren Kalk zerlegt man mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure, welche man zuvor mit 4—6 Theilen Wasser vermischt hat. Aus der wässrigen Lösung von Weinsäure wird durch Abdampfen und Stehenlassen an einem mässig warmen Orte die Weinsäure krystallisirt erhalten. Es ist vortheilhaft einen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, wodurch die Krystallisation befördert wird. Die anhängende Schwefelsäure kann

durch Waschen mit wenigem Wasser entfernt werden. Ein Atom Weinstein (188) liefert 2 At. weinsauren Kalk, diese erfordern 2 At. Schwefelsäurehydrat (98) zur Zerlegung. Die Quantität der gewonnenen Säure beträgt 2 At. (150). Ein Gehalt an Kalk wird der Säure durch Schwefelsäure entzogen; durch Bleioxyd und thierische Kohle wird dieselbe von anhängender Schwefelsäure und dem Farbstoff befreit.

Eigenschaften. Die Weinsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet stark Lakmus und gehört zu den stärksten organischen Säuren. Sie löst sich in $^7/_{13}$ kaltem und noch weniger kochendem Wasser und bildet damit eine syrupsdicke Flüssigkeit. Sie ist auch in Weingeist löslich. Sie verhindert die Fällung des Eisenoxyds und anderer Metalloxyde durch Ammoniak.

Zersetzungen. 1) Die Krystalle der Weinsäure sind luftbeständig. In Wasser gelöst, schimmelt sie sowohl bei abgehaltener Luft, als bei Zutritt derselben; dabei bildet sich Essigsäure.

2) Bis auf 120° erhitzt schmilzt sie und verwandelt sich unter schwachem Aufschäumen, wobei etwas Wasser entweicht, in einen klaren Syrup, welcher beim Erkalten zu einer glasartigen Masse gesteht. Diese ist *Metaweinsäure.* (*Bracconot.* Pogg. Ann. XXVI. 324. *Erdmann.* Journal für prakt. Chemie IX. 257.)

3) Wird die Weinsäure zwischen 200—300° erhitzt, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure. Aehnliche Zersetzungen zeigen auch die weinsauren Salze.

	2 At. Weinsäure . .	$C_8 H_8 O_{10}$
zerfallen in:		
	1 At. Brenzweinsäure .	$C_5 H_6 O_3$
	3 » Kohlensäure . .	$C_3 \quad O_6$
	1 » Wasser	$H_2 O$
		$C_8 H_8 O_{10}$.

Erhitzt man die Weinsäure nicht höher als auf 220°, so zerfällt sie grösstentheils in Brenztraubensäure, Kohlensäure und Wasser.

	2 At. Weinsäure . .	$C_8 H_8 O_{10}$
zerfallen in:		
	1 At. Brenztraubensäure	$C_6 H_6 O_5$
	2 » Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
	1 » Wasser	$H_2 O$
		$C_8 H_8 O_{10}$.

Ausser den genannten Substanzen entstehen noch Essigsäure, Kohlenwasserstoff, brenzliche Oele. Da die Brenzsäuren in hoher

Temperatur, zum Theil wenigstens, in ähnliche Körper zerfallen, so wäre möglich, dass diese letztgenannten Stoffe Zersetzungsprodukte der Brenzsäuren sind. (*Berzelius.* Pogg. Ann. XXXVI. 1. *Pelouze.* ibid. 65.)

Auch wäre möglich, dass die Brenzweinsäure durch Zersetzung der Brenztraubensäure gebildet werde:

Denn 1 At.	Brenztraubensäure .	$C_6 H_6 O_5$
— 1 »	Kohlensäure	$C \quad O_2$
= 1 »	Brenzweinsäure . .	$C_5 H_6 O_3$.

3) Salpetersäure verwandelt die Weinsäure sogleich in Kohlensäure und Kleesäure.

1 Atom Weinsäure . .	$C_4 H_4 O_5$	nehmen auf
von der Salpetersäure .	O_4	
	$C_4 H_4 O_9$	

Es entstehen:

1 At.	Kleesäure . . .	$C_2 \quad O_3$
2 »	Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
2 »	Wasser	$H_4 O_2$
		$C_4 H_4 O_9$.

4) Wird Weinsäure mit Braunstein und Wasser zusammen gerieben und erwärmt, so entwickelt sich Ameisensäure und Kohlensäure und es bleibt weinsaures Manganoxydul zurück. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelsäure zerlegt sich sämmtliche Weinsäure unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. (*Döbereiner.* Gilberts Ann. LXXI. 107.)

1 Atom Weinsäure . .	$C_4 H_4 O_5$	nehmen auf
aus dem Braunstein . .	O_3	
	$C_4 H_4 O_8$.	

Es bilden sich:

1 At.	Ameisensäure . .	$C_2 H_2 O_3$
2 »	Kohlensäure . .	$C_2 \quad O_4$
1 »	Wasser	$H_2 O$
		$C_4 H_4 O_8$.

5) Wird 1 At. Weinsäure mit 2 At. braunem Bleioxyd bei einer Temperatur von 12—15° zusammengerieben, so kommt das Gemenge in wenigen Augenblicken zum Erglühen und verglimmt unter Entwicklung von Kohlensäure und Ausstossung eines Geruches nach Ameisensäure vollständig. (*Walcker.* Pogg. Ann. V. 536.)

Wird die Weinsäure als eine Verbindung von Ameisensäure = $C_2 H_2 O_3 + C_2 H_2 O_2$ betrachtet, so würden die Zersetzungen 3, 4, 5 darin bestehen, dass bei Anwendung von

Braunstein die letztere Verbindung und bei der Einwirkung der Salpetersäure diese und noch H_2 der Ameisensäure oxydirt werden. Bei fortdauernder Einwirkung des Sauerstoffs wird auch $C_2 O_3$ in Kohlensäure verwandelt.

6) Chlor zersetzt die Weinsäure auf nassem Wege nicht. (*Liebig.* Pogg. Ann. XV. 569.) Wird angefeuchtete Weinsäure in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche mehrere Monate abwechselnd dem Einfluss des Sonnenlichtes ausgesetzt, so bildet sich kaum eine Spur Salzsäure. Die rückständige Säure ist unveränderte Weinsäure.

7) Eine Auflösung von Weinsäure schlägt aus Chlorgoldlösung das Gold metallisch nieder.

8) Nach *Döbereiner* (Gilberts Ann. LXXII. 201.) soll die Weinsäure mit rauchender Schwefelsäure erwärmt in gleiche Atome Wasser und Kohlenoxyd zerfallen. Nach der Zusammensetzung der Weinsäure ist aber eine solche Zerlegung nicht möglich. Erwärmt man Weinsäure nur gelinde mit Schwefelsäure, so entwickelt sich sogleich Schwefligesäure, Kohlensäure, Wasser, Essigsäure etc.

In kalter Schwefelsäure löst sich die Weinsäure auf; es bildet sich eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Säure, welche mit Kalk eine auflösliche Verbindung bildet.

9) Schmilzt man Kalihydrat mit Weinsäure, so erhält man Kleesäure, Essigsäure und Wasser. (*Gay-Lussac.* Pogg. Ann. XVII. 528.)

	2 At. Weinsäure . .	$C_8 H_8 O_{10}$
bilden:		
	2 At. Kleesäure . . .	$C_4 \quad O_6$
	1 » Essigsäure . . .	$C_4 H_6 O_3$
	1 » Wasser	$H_2 O$
		$C_8 H_8 O_{10}$.

10) Kalium zersetzt die Weinsäure unter Feuerentwicklung und Abscheidung von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kali.

Weinsaure Salze.

Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und wetteifert in der Verwandtschaft zu den Basen mit der Schwefelsäure; sie entzieht z. B. dem schwefelsauren Kali einen Theil der Basis. Sie bildet basische, neutrale und saure Salze.

Ammoniak, Kali, Natron, Kupferoxyd bilden mit 1 At. Säure in Wasser leicht lösliche Verbindungen; die Verbindungen derselben Basen mit 2 At. Säure sind schwerer löslich. Desshalb erhält man in

nicht zu verdünnten Lösungen der einfach sauren Salze durch Zusatz von Weinsäure Niederschläge von doppelt saurem Salz. Besonders zeichnet sich das doppelt weinsaure Kali durch seine Schwerlöslichkeit aus. Weinsäure im Ueberschuss zu aufgelöstem Kali und zu Kalisalzen gesetzt, giebt einen weissen Niederschlag, welcher sich in freiem Kali wieder löst. Desshalb dient auch die Weinsäure als Reagenz auf Kali. Die Verbindungen der Weinsäure mit den alcalischen Erden und mehreren schweren Metalloxyden sind im einfach saurem Zustande in Wasser schwer löslich. Diese Verbindungen lösen sich aber in freier Weinsäure, so wie in andern Säuren und in wässrigem Kali und Ammoniak.

Die weinsauren Salze sind theils wasserfrei, theils krystallisiren sie mit Wasser. Die Weinsäure bildet eine grosse Reihe Doppelsalze, welche durch Sättigen eines doppelweinsauren Salzes mit einer Basis erhalten werden. Doppelt weinsaures Kali (Weinstein) in kochendem Wasser aufgelöst, giebt, mit Natron, Ammoniak, Antimonoxyd etc. gesättigt, Doppelverbindungen, welche in der Heilkunde angewandt werden (tartarus natronatus, ammoniatus, emeticus). Die Weinsäure verbindet sich auch mit schwachen Säuren, wie mit der Boraxsäure (tartarus boraxatus). In diesen Verbindungen übernimmt die schwache Säure die Rolle der Basis.

Weinsaures Ammoniak der Destillation unterworfen giebt keine dem Oxamid entsprechende Verbindung. Durch Destillation eines Gemenges von weinsaurem Ammoniak, Weinsäure und Salmiak wird reine Essigsäure gebildet. Durch den Zusatz von Salmiak wird eine zu hohe Temperatur vermieden.

Erkennung der Weinsäure.

Wird Weinsäure in einem Ueberschuss von Kalkwasser gelöst, so bildet sich ein Niederschlag von weinsaurem Kalk, welcher augenblicklich durch Salmiakzusatz gelöst wird.

Traubensäure.

Acidum uvicum. Vogesensäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_4\ H_4\ O_5$
Traubensäurehydrat $C_4\ H_4\ O_5 + aq.$
Krystallisirte Traubensäure $C_4\ H_4\ O_5 + 2\ aq.$
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 66,56. $O = 100$. 830,71.
100 Theile C 36,81. H 3,00. O 60,79.

Zur Analyse benutzte *Berzelius* das traubensaure Bleioxyd. (Pogg. Ann. XIX. 320.)

Die Eigenschaften der Traubensäure wurden von *Berzelius*, *Walchner* und *Gay-Lussac* erforscht.

Vorkommen. Die Traubensäure findet sich öfters mit der Weinsäure im Traubensaft. Der Weinstein, welcher sich während der Gährung aus solchem Safte absetzt, besteht aus doppelt traubensaurem und doppelt weinsaurem Kali. Solcher Weinstein wurde zuerst aus dem Traubensaft der Vogesen erhalten, daher auch der Name *Vogesensäure*. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Traubensäure in jedem Traubensafte vorfindet.

Bildung. Eine künstliche Bildung der Traubensäure ist nicht bekannt.

Darstellung. Aus dem doppelt traubensauren Kali wird die Traubensäure auf gleiche Weise gewonnen, wie aus doppelt weinsaurem Kali (Weinstein) die Weinsäure. (S. 25.)

Eigenschaften. Die Traubensäure krystallisirt leicht in wasserklaren, schiefen, rhombischen Prismen. Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser. In mässiger Wärme verwittern die Krystalle unter Verlust von 1 At. Wasser und Zurücklassen von Traubensäurehydrat. Traubensäurehydrat und krystallisirte Weinsäure haben ganz gleiche Zusammensetzung. Die Traubensäure besitzt einen stark sauren Geschmack, ist geruchlos und eine gleich starke Säure wie die Weinsäure.

Zersetzungen. Wird die Traubensäure auf 160° erhitzt, so schmilzt sie unter Aufblähen und Entwicklung von Wasser; zugleich nimmt sie eine gelbe Farbe an. Wird die geschmolzene Säure in Wasser gelöst und mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich augenblicklich in Salmiaklösung auflöst. Befinden sich in der geschmolzenen Masse noch krystallinische Körner, so verhalten sich diese wie Traubensäure. Wird der geschmolzene Theil, mechanisch von dem noch vorhandenen krystallinischen getrennt, einige Zeit stehen gelassen, so bilden sich kleine Krystalle, welche sich zum Kalkwasser wie Weinsäure verhalten.

Nach *Berzelius* (dessen Jahresbericht XV. 258.) stösst die Traubensäure, in sehr gelinder Wärme geschmolzen, einen sauren, der Essigsäure ähnlichen Geruch aus und verwandelt sich in eine caramelartige Masse, welche an der Luft feucht wird und klebrig bleibt. Diese Masse besteht aus einer in Körnern krystallisirten Säure und aus einem unkrystallisirbaren Syrup. Bleibt dieser Syrup einige Monate sich selbst überlassen, so schiessen körnige Krystalle von Traubensäure an. Wird der Syrup mit Zinkoxyd gesättigt, so bildet sich ein Zinkoxydsalz, welches verschieden zu sein scheint von dem traubensauren Zinkoxyd. Durch mehrmaliges Auflösen

und Verdunsten zerlegt es sich in traubensaures Zinkoxyd und eine extraktähnliche Masse. Bleioxyd giebt mit dem Syrup sogleich traubensaures Bleioxyd und jenen extraktähnlichen Körper. *Berzelius* nimmt daher an, dass die halbzerflossene Säure eine chemische Verbindung sei von Traubensäure mit einer neu gebildeten organischen Substanz.

Wird die Destillation bei 200° so lange fortgesetzt, bis nichts mehr überdestillirt, wobei fortwährend Kohlensäure sich entwickelt, so hinterbleibt in der Retorte eine breiartige geschmolzene Masse, welche beim Abkühlen zu einer kohlenähnlichen Masse erstarrt. Diese enthält mehrere Säuren. Die eine ist beinahe schwarz und schwerlöslich in Weingeist, die zweite ist rostgelb und die dritte ebenfalls schwarz aber leicht löslich in Weingeist. Ausserdem findet sich noch ein gelbes Harz vor, dessen Lösung in Weingeist durch Bleizucker nicht gefällt wird. (*Berzelius*. Jahresbericht XV. 258—261.) Das Destillat enthält ausser Brenztraubensäure und Brenzweinsäure noch eine pechartige Substanz und Essigsäure.

Sollte die Traubensäure durch Schmelzen in Weinsäure verwandelt werden, so versteht sich von selbst, dass Traubensäure dieselben Zersetzungsprodukte durch trockne Destillation wie die Weinsäure liefern wird.

Auch die übrigen Zersetzungen, welche die Traubensäure erleidet, kommen ganz mit denen der Weinsäure überein.

Traubensaure Salze.

Die Traubensäure verbindet sich in denselben Verhältnissen mit den Basen, wie die Weinsäure. Jedes weinsaure Salz hat ein entsprechendes traubensaures Salz, von gleicher Zusammensetzung aber abweichender Krystallform.

Unterscheidung der Traubensäure von der Weinsäure.

Obgleich diese beiden Säuren gleich zusammengesetzt sind und in vielen Beziehungen mit einander übereinkommen, so finden doch manche Verschiedenheiten statt.

1) Die Weinsäure erfordert $^7/_{13}$, die Traubensäure $5^3/_4$ Theile kaltes Wasser zur Auflösung. Sind daher Weinsäure und Traubensäure gemeinschaftlich in Wasser gelöst, so krystallisirt beim Abdampfen der Lösung zuerst die Traubensäure.

2) Krystallisirte Weinsäure enthält 1 At., krystallisirte Traubensäure 2 At. Wasser. Die Krystalle der Traubensäure verwittern bei mässiger Wärme, die der Weinsäure nicht.

3) Die Krystalle der Traubensäure haben nicht die Gestalt der Krystalle der Weinsäure.

4) Auch die traubensauren Salze haben eine von den entsprechenden weinsauren Salzen verschiedene Krystallform. Nur das traubensaure Natron-Ammoniak hat dieselbe Form, wie das entsprechende weinsaure Salz.

5) Weinsaures Kali giebt mit weinsaurem Natron ein Doppelsalz, welches in grossen Krystallen krystallisirt. Das entsprechende traubensaure Doppelsalz krystallisirt nicht, sondern bildet eine gummige Masse. Dieses Verhalten kann zur Trennung beider Säuren dienen.

6) In einer Auflösung von traubensaurem Kalk in verdünnter Salzsäure entsteht sogleich durch Ammoniak ein weisser krystallinischer Niederschlag von traubensaurem Kalk. Weinsaurer Kalk in verdünnter Salzsäure gelöst, giebt mit Ammoniak erst nach längerer Zeit einen deutlich krystallinischen Niederschlag, welcher sich an den Wänden der Gefässe anlegt.

7) Kalkwasser im Ueberschuss mit Traubensäure zusammengebracht, giebt einen Niederschlag, welcher sich in Salmiaklösung nicht auflöst.

8) Traubensäure fällt nach einiger Zeit Gypslösung, Weinsäure nicht.

Metaweinsäure.

Zuckersäure, früher für Aepfelsäure gehalten.

Wasserfrei $C_4\,H_4\,O_5$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 66,56. $O = 100$. 830,71.

100 Theile C 36,81. H 3,00. O 60,19.

Die Zusammensetzung fand *Erdmann* durch die Analyse des metaweinsauren Bleioxyds.

Von *Braconnot* (Pogg. Ann. XXVI. 324), *Guerin-Varry* (ibid. XXIX. 44.) untersucht. Ihre wahre Natur erkannte *Erdmann* (Journal für praktische Chemie IX. 257—272).

Vorkommen. Natürliches Vorkommen der Metaweinsäure ist nicht bekannt.

Bildung. Metaweinsäure entsteht: 1) durch Schmelzen der krystallisirten Weinsäure bei 120°; 2) durch Behandlung des Zuckers, der Stärke etc. mit verdünnter Salpetersäure neben Kleesäure.

Darstellung. 1) Krystallisirte Weinsäure wird (am besten in einem Oelbade) so lange bei 120° erhitzt, bis sie einen wasserklaren Syrup darstellt. Beim Schmelzen wird ein schwaches Aufschäumen und Entwicklung von Wasser beobachtet. Der noch ungeschmolzene Theil wird undurchsichtig und milchweiss. Die Bildung der Metaweinsäure ist vollständig erfolgt, wenn ein Tropfen

der geschmolzenen Masse, auf einen kalten Körper gebracht, zur glasartigen durchsichtigen Masse erstarrt, oder eine Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak gesättigt mit einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium einen Niederschlag bildet, welcher sich leicht in reinem Wasser auflöst.

2) Zucker wird, wie bei der Kleesäure angegeben wurde, mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Nach stattgehabter Reaction wird die Flüssigkeit abgedampft und zur Krystallisation stehen gelassen. Ist die Kleesäure krystallisirt, so bleibt eine gelb gefärbte Mutterlauge, welche Metaweinsäure, Weinsäure und andere organische Stoffe enthält. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gesättigt und durch Chlorcalcium die Kleesäure gefällt. Die vom kleesauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Weingeist vermischt, wodurch der metaweinsaure Kalk gefällt wird. Diesen digerirt man mit kohlensaurem Ammoniak. Die erhaltene Auflösung von metaweinsaurem Ammoniak wird mit Bleizuckerlösung vermischt, wodurch metaweinsaures Bleioxyd gefällt wird. Bei dieser Zersetzung muss Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sein, damit kein saures Salz erhalten wird, welches nicht ausgewaschen werden kann. Das metaweinsaure Bleioxyd wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das entstandene Schwefelblei nimmt die färbenden Substanzen grösstentheils auf; die abgeschiedene Metaweinsäure wird von Neuem mit Ammoniak gesättigt, mit Bleizucker gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und diese Operationen so oft wiederholt, bis sich die abgeschiedene Säure beim Erwärmen mit Ammoniak nicht mehr bräunt und beim vorsichtigen Abdampfen im luftleeren Raume zu einer weissen spröden Masse eintrocknet.

Die so erhaltene Säure enthält aber Weinsäure, und um so mehr, je länger die Operationen gedauert haben. Es ist desshalb nöthig, die Lösung der Säure mit Ammoniak genau zu sättigen, die Weinsäure durch salpetersauren Kalk aus der verdünnten Auflösung niederzuschlagen, den zurückbleibenden metaweinsauren Kalk mit Bleizucker zu fällen, das metaweinsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen und die erhaltene Säure abzudampfen.

Eigenschaften. Die Metaweinsäure erscheint in ihrem reinen Zustande als eine wasserklare, glasartige, spröde Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation. Die durch Schmelzen der Weinsäure dargestellte Säure löst sich um so leichter im Wasser, je niedriger die Temperatur war, bei welcher sie erhalten. Hat die Erhitzung lange gedauert, so wird die Säure beim Uebergiessen

mit Wasser zuerst gelatinös und bedarf längere Zeit zur vollständigen Lösung.

Die Metaweinsäure nimmt aus der Luft Wasser auf und zerfliesst theilweise zu einem klebrigen Syrup, zugleich aber wird die Masse trübe und krystallinisch, und zuletzt ganz fest unter Bildung von Weinsäure. Wegen dieser Umwandlung der Metaweinsäure in Weinsäure muss bei der Darstellung der erstern aus Zucker so schnell wie möglich operirt werden, indem sonst Weinsäure entsteht. Enthält die Lösung während des Verdunstens etwas Schwefelsäure, so geht die Umwandlung in Weinsäure schneller von Statten und die Säure krystallisirt schneller. (S. 25.) Salpetersäure besitzt diese Wirkung nicht; im Gegentheil, sie hebt die Umwandlung auf; Rückstände von der Kleesäure enthalten nach Jahren noch Metaweinsäure.

Unterscheidung der Metaweinsäure von der Weinsäure und Traubensäure.

1) Metaweinsäure krystallisirt nicht.

2) Kalkwasser im Ueberschuss giebt mit Metaweinsäure keinen Niederschlag.

3) Metaweinsaures Ammoniak giebt mit einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium einen Niederschlag, welcher sich leicht in reinem Wasser löst.

4) Metaweinsäure im Ueberschuss zu einer Kalilösung gesetzt, giebt Anfangs keinen Niederschlag. Nach einiger Zeit aber setzt sich Weinstein in körnigen Krystallen ab; diese Bildung von Weinstein erfolgt um so schneller bei der geschmolzenen Metaweinsäure, je kürzere Zeit sie im Flusse und je niedriger die Temperatur war, bei der sie geschmolzen wurde.

5) Die Metaweinsäure bildet mit dem Bleioxyd kein einfach saures Salz, sondern basische und saure Verbindungen. Das saure Bleisalz wird erhalten durch Fällen von Bleizucker mit freier Metaweinsäure. Der Niederschlag wird in Metaweinsäure gelöst und aus der Lösung das saure Salz durch Weingeist niedergeschlagen. Es enthält 3 At. Säure auf 2 At. Basis. Wird das saure Salz mit Ammoniak behandelt, so bildet sich das basische Salz. Dieses schlägt sich nieder, wenn die ammoniakalische Lösung bis zum Kochen erhitzt wird. Es besteht aus 1 At. Säure auf 2 At. Basis.

Nach *Fremy* (Annal. d. Pharmacie XIX. 197.) soll das Bleisalz der gelind geschmolzenen Metaweinsäure aus 3 At. Säure und 2 At. Basis bestehen; das Salz der stark erhitzten Säure aber soll aus 3 At. Säure und 1 At. Basis zusammengesetzt sein.

Betrachtungen über die Bildung der Metaweinsäure aus Weinsäure.

Die Analyse des metaweinsauren Bleioxyds gab für die Zusammensetzung der Metaweinsäure die Formel der Weinsäure. Bei der Umwandlung der Weinsäure in Metaweinsäure entwickelt sich unter schwachem Aufblähen Wasser. Es entsteht nun die Frage: ist das Wasser Hydratwasser der Weinsäure, oder wird es gebildet aus den Bestandtheilen der Weinsäure? Eine Elementaranalyse der reinen geschmolzenen Weinsäure ist nicht bekannt, auch weiss man nicht, ob durch längeres Erhitzen eine grössere Menge Wasser sich entwickelt. Würde die Menge des abgeschiedenen Wassers 1 At. betragen, so könnte die Metaweinsäure als wasserfreie Weinsäure angesehen werden. Diese Annahme erklärt aber nicht ihre Verschiedenheit von der Weinsäure. Vielleicht finden jedoch ähnliche Erscheinungen statt wie bei der Phosphorsäure. Nach der Annahme, das Wasser werde aus den Bestandtheilen der Weinsäure gebildet, müsste die Analyse des metaweinsauren Bleioxyds eine geringere Menge Wasser geliefert haben als in der wasserfreien Weinsäure vorkommt, was aber nicht der Fall ist; es sei denn, dass die metaweinsauren Salze selbst bei 100° noch Wasser zurückhalten. Nach der ersten Hypothese würde die Bildung der Metaweinsäure auf einer anderen Gruppirung der Elementaratome, welche in der Weinsäure vorkommen, beruhen und bei der Auflösung und Wiederaufnahme des Hydratwassers die frühere Ordnung wieder hergestellt werden. Nach der zweiten Hypothese muss angenommen werden, dass bei der Umwandlung der Metaweinsäure in Weinsäure die Bestandtheile des Wassers von der ersteren aufgenommen werden. Diese Annahme setzt aber nothwendig voraus, dass die Metaweinsäure so wie die Weinsäure aus 2 Verbindungen bestehen, denn eine einfache Verbindung vermag, wenn alle analoge Fälle aus der unorganischen Chemie berücksichtigt werden, nicht Wasser in seine Bestandtheile zu zerlegen.

Die Weinsäure kann als eine Verbindung von

	2 At. Formicon (?)	. .	$C_2 H_4 O_2$
+	1 » Kleesäure	. . .	$C_2 \quad O_3$
=	1 At. Weinsäure	. . .	$C_4 H_4 O_5$

betrachtet werden. Die Metaweinsäure würde dann als $C_2 O_2 + C_2 H_2 O_2 + H_2 O$ erscheinen.

Sollte die Angabe *Fremy's* sich bestätigen, dass die lange erhitzte Metaweinsäure mit Bleioxyd andere Salze bilde wie die nur kurze Zeit erhitzte, so müssten zwei verschiedene Metaweinsäuren angenommen werden. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass die

verschiedenen Modificationen der Weinsäure in demselben Zusammenhange stehen, wie die der Phosphorsäure, eine Vermuthung, die nur durch genaue Untersuchung der weinsauren und metaweinsauren Salze entschieden werden kann. *)

Brenzweinsäure.

Acidum pyrotartaricum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Salzbasen, $C_5 H_6 O_3$.

Brenzweinsäurehydrat $C_5 H_6 O_3 + aq.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 57,60. $O = 100$. 719,613.

100 Theile C 53,17. H 5,20. O 41,63.

Zur Analyse benutzte *Pelouze* (Pogg. Ann. XXXVI. 65.) das Bleisalz.

Mit der Brenzweinsäure beschäftigten sich *Gruner*, *Weniselos* (Annalen der Pharmacie XV. 147—158.), *Pelouze* (Pogg. Annal. XXXVI. 65.), *Berzelius* (ib. 1—29.).

*) In der Zeitschrift „Institut" No. 219 erklärt *Guerin-Varry*, dass die Metaweinsäure *Erdmanns* und seine Hydroxalsäure bestimmt verschiedene Säuren seien. Die von ihm beobachteten Krystalle hätten eine ähnliche Form wie die Oxalsäure und alle Eigenschaften der unveränderten Hydroxalsäure. Sie gebe mit Kali nach einiger Zeit keinen Weinstein, sondern eine nach dem Eintrocknen gummige Masse etc. Hierbei ist noch zu bemerken, dass *Erdmann* sowohl die Zuckersäure als die durch Schmelzen der Weinsäure erhaltene Metaweinsäure analysirt hat. *Guerin* erwähnt aber über die Zusammensetzung nichts. Auch ist zu beachten, dass *Erdmann* fast alle Versuche mit der geschmolzenen Weinsäure angestellt hat.

In demselben Blatte des Institut giebt auch *Fremy* über die geschmolzene Weinsäure folgende Notiz: Die Weinsäure auf eine Temperatur erwärmt, wobei sie noch keine brenzliche Produkte giebt, bildet nach einander folgende Modificationen: 1) *Tartralsäure* im wasserfreien Zustand $C_6 H_6 O_{7\frac{1}{2}}$. Atom-Gewicht $1\frac{1}{2}$ mal von dem der Weinsäure. 2) *Tartrelsäure* $= C_8 H_8 O_{10}$. Atom-Gewicht 2 mal das von der Weinsäure. 3) *Wasserfreie Weinsäure*, im Wasser unlöslich, geht aber durch Kochen mit Wasser allmälig durch Tartralsäure in gewöhnliche Weinsäure über. Auch die Para- oder Metaweinsäure giebt, auf gleiche Art behandelt, 3 Säuren, welche gleiche Zusammensetzung mit den vorigen haben, nämlich *Paratartralsäure*, *Paratartrelsäure* und *wasserfreie Paraweinsäure*. Unter Paraweinsäure versteht *Fremy* ohne Zweifel die Hydroxalsäure *Guerin's*. Aus diesen sich zum Theil widersprechenden Angaben geht hervor, dass die Akten über diesen Gegenstand als noch nicht geschlossen betrachtet werden dürfen.

Bildung. Die Brenzweinsäure entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und (ohne Zweifel) der Metaweinsäure.

Darstellung. Bei der Destillation der Weinsäure bildet sich zwischen 175—190° fast blos Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure; je höher die Temperatur, desto mehr brenzliche Produkte erzeugen sich. Bei 190° geht die Destillation sehr langsam von Statten; es ist daher vortheilhaft, zwischen 200—300° zu destilliren. Das erhaltene Destillat wird nochmals destillirt; aus der zuletzt übergehenden syrupsdicken Flüssigkeit wird durch Abkühlen oder langsames Abdampfen die Brenzweinsäure in gelben Krystallen gewonnen, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Wasser und Behandlung mit Thierkohle in der Siedhitze gereinigt werden.

Eigenschaften. Die reine Brenzweinsäure ist weiss, geruchlos, sehr sauer schmeckend, schmilzt bei 100°, siedet bei 180°, zersetzt sich aber bei einer wenig höheren Temperatur, wesshalb sie schwer ohne Rückstand verflüchtigt werden kann. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf die Brenzweinsäure, in der Wärme wird sie zersetzt unter Bildung von Blausäure. Schwefelsäure wirkt in der Kälte ebenfalls nicht ein.

Die concentrirte Auflösung der Brenzweinsäure wird nicht getrübt von Kalk-, Baryt- und Strontianwasser, von salpetersaurem und essigsaurem Bleioxyd. Basisch essigsaures Bleioxyd dagegen giebt einen reichlichen käseartigen Niederschlag, welcher sowohl in freier Säure als im Bleisalz löslich ist.

Das Kalisalz ist neutral, sehr löslich und giebt mit überschüssiger Brenzweinsäure nach *Pelouze* kein saures Salz. (Nach *Weniselos* giebt die Brenzweinsäure hauptsächlich saure Salze.)

Brenztraubensäure.

Acidum pyrouvicum.

In Verbindung mit Silberoxyd $C_6 H_6 O_5$.

Für sich erscheint sie in Gestalt eines Gummi.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 79,78. $O = 100$. 996,048.

100 Theile C 46,09. H 3,78. O 50,13.

Berzelius untersuchte das brenztraubensaure Silberoxyd.

Von *Berzelius* entdeckt und genau untersucht. (Pogg. Ann. XXXVI. 1—29.)

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und (?) der Metaweinsäure.

Darstellung. Weinsäure oder Traubensäure werden bei 200 — 220 ° destillirt. Um das Uebersteigen der Masse zu verhindern, muss dieselbe von Zeit zu Zeit mit Drath umgerührt werden. Das Destillat enthält Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, nebenbei entwickelt sich Kohlensäure; zuletzt bleibt ein schwarzer Rückstand. (S. 31.) Das erhaltene Destillat wird im Wasserbade destillirt, Brenzweinsäure bleibt zurück, Brenztraubensäure und Essigsäure gehen über. Das zweite Destillat wird in der Kälte mit frischgefälltem kohlensaurem Bleioxyd gesättigt. Nach 24 Stunden hat sich das brenztraubensaure Bleioxyd abgesetzt, während das essigsaure gelöst bleibt. Das erstere wird in wenig Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die saure Lösung von Brenztraubensäure wird im luftleeren Raume neben Schwefelsäure abgedunstet.

Eigenschaften. Die Brenztraubensäure erscheint als zäher Syrup, welcher selbst bei wochenlangem Stehen neben Schwefelsäure im luftleeren Raume kein Zeichen von Krystallisation giebt. Sie ist in der Kälte ohne Geruch; beim Erwärmen riecht sie der Salzsäure ähnlich. Ihr Geschmack ist sauer, hinterher im Schlunde bitter. Sie löst sich im Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen.

Beim Erwärmen wird sie sehr leicht zersetzt, indem sie sich gelb färbt.

Brenztraubensaure Salze, der Destillation unterworfen, geben ein Gemenge von unveränderter Brenztraubensäure und Essigsäure; zurück bleibt eine schwarze Masse.

Sie reduzirt selbst beim Kochen Chlorplatin nicht; dagegen schlägt sie Gold mit Metallglanz aus ihren Auflösungen nieder.

Brenztraubensaure Salze.

Die Brenztraubensäure treibt die Essigsäure aus ihren Verbindungen. Sie giebt mit den Basen Salze, welche grösstentheils krystallisiren. Die Salze werden durch Erwärmen sehr leicht zersetzt und färben sich gelb. Die meisten Salze können in 2 Modificationen erhalten werden, in einer krystallinischen und in einer gummigen. Die erstern werden in der Kälte erhalten. Werden die krystallisirten Salze gekocht, so verlieren sie ihre Krystallisationsfähigkeit und verwandeln sich in die gummigen Verbindungen. Die Brenztraubensäure bildet mit den Basen neutrale und saure Salze. Wird in die Auflösung der Salze ein kleiner Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul gelegt, so färben sie sich feuerroth.

Citronensäure.

Acidum citricum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_4\ H_4\ O_4$.

Mit Wasser giebt die Citronensäure mehrere Hydrate.

Das Atom-Gewicht wird $H_2 = 1$. 58,55. $O = 100$. 730,71 angenommen.

100 Theile C 41,84. H 3,42. O 54,74.

Zur Analyse wurde von *Berzelius* das Bleisalz angewandt (Pogg. Ann. XXVII. 282.). *Prout* (ibid. XII. 271.). *Jules Gay-Lussac* untersuchte das Silbersalz (ibid. XXVIII. 200.). Die Natur der Citronensäure erforschte vorzüglich *Berzelius* (ibid. XXVII. 281—304.). *L. Gmelin* (Handbuch der Chemie, 3te Aufl., II. 86.).

Vorkommen. Die Citronensäure findet sich sehr häufig in den sauren Pflanzensäften, jedoch meistens in Gesellschaft von Aepfelsäure, Weinsäure und andern organischen Säuren; so in dem Safte der Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren, der Beeren vom Prunus padus, Vaccinium vitis Idaea etc.

Bildung. Künstliche Erzeugung der Citronensäure ist nicht bekannt. Möglich wäre jedoch, dass sich die Aepfelsäure, welche die gleiche procentische Zusammensetzung hat, unter noch nicht bekannten Umständen in Citronensäure verwandeln kann.

Darstellung. Die Citronensäure wird gewöhnlich aus dem Citronensafte gewonnen. Der durch Stehen geklärte Saft wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und die neutrale Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung des citronensauren Kalks bis zum Kochen erhitzt. Durch Schwefelsäure wird die Citronensäure aus dem citronensauren Kalk abgeschieden. 50 Theile kohlensaurer Kalk, welche zur Sättigung verbraucht wurden, bedürfen 49 Theile mit Wasser verdünnter Schwefelsäure.

Nach der Zersetzung wird die Lösung der Citronensäure zur Krystallisation abgedampft, welche nach 3—4 Tagen beendigt ist. Ueberschuss von Schwefelsäure befördert die Krystallisation; Kalk verhindert dieselbe.

Aus dem Johannisbeerensafte kann auf gleiche Weise Citronensäure gewonnen werden.

Eigenschaften. Die Säure besitzt einen angenehmen stark sauren Geschmack. Mit Wasser verbindet sie sich in verschiedenen Verhältnissen. Wird kochendes Wasser mit Citronensäure gesättigt, so krystallisirt während dem Erkalten $C_4\ H_4\ O_4 + 1$ aq. Die Säure giebt bei 100° kein Wasser ab. Aus der rückständigen Mutterlauge scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse Krystalle von $C_4\ H_4\ O_4 + 1\frac{1}{2}$ aq. aus; diese Krystalle verlieren bei 100° die

Hälfte ihres Wassers, indem sie verwittern; es bleibt dann $C_4 H_4 O_4 + 3/4$ aq. Bei dem Uebergange der Säure $C_4 H_4 O_4 + 1\frac{1}{2}$ aq. in $C_4 H_4 O_4 + 3/4$ aq. entsteht nicht zuvor $C_4 H_4 O_4 +$ aq. Wird in den verschiedenen Hydraten 1 At. Wasser angenommen, so ergeben sich folgende Verbindungen:

a. $C_3 H_3 O_3 +$ aq. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt.
b. $C_4 H_4 O_4 +$ aq. Aus der heissen Lösung krystallisirt.
c. $C_6 H_6 O_6 +$ aq. Durch Verwittern von a. gebildet.

Die Citronensäure löst sich in 0,75 kaltem und in 0,5 kochendem Wasser auf.

Zersetzungen. 1) Im krystallisirten Zustande erleidet die Citronensäure keine Veränderung. Im Wasser gelöst bedeckt sie sich, selbst in verschlossenen Gefässen, mit Schimmel, unter Bildung von Essigsäure.

2) Sie schmilzt bei 190° unter Entwicklung von Wasserdämpfen; dabei wird sie gelb, und neben einer braunen extractartigen Masse entsteht eine neue, noch nicht untersuchte Säure.

3) Der trocknen Destillation unterworfen giebt die Citronensäure 2 Brenzcitronensäuren, Aceton, eine ölige Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser in Brenzcitronensäure, Aceton, Wasser, Essigsäure etc. zerfällt, und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand. (*Dumas.* Pogg. Ann. XXIX. 37.)

Es lässt sich annehmen, dass bei der Einwirkung der Hitze zuerst Brenzcitronensäure, Kohlensäure und Wasser, und erst später durch theilweise Zersetzung Essigsäure, und aus dieser Aceton und die übrigen Produkte gebildet werden.

3 At. Citronensäure . . $C_{12} H_{12} O_{12}$

können sich zerlegen in:

2 At. Brenzcitronensäure .	$C_{10} H_8 O_6$
2 » Kohlensäure . . .	$C_2 O_4$
2 » Wasser	$H_4 O_2$
	$C_{12} H_{12} O_{12}$,

oder:

3 At. Citronensäure . . $C_{12} H_{12} O_{12}$

zerlegen sich in:

2 At. Aceton	$C_6 H_{12} O_2$
4 » Kohlensäure . . .	$C_4 O_8$
2 » Kohlenoxyd . . .	$C_2 O_2$
	$C_{12} H_{12} O_{12}$.

Es entstehen jedoch 2 Brenzcitronensäuren von gleicher Zusammensetzung. (*Baupp.* Ann. de chim. et de phys. 1836. Fevr. 182.)

4) Die Citronensäure ist eine sehr beständige Säure und wird nur sehr langsam von der Salpetersäure zerlegt, unter Bildung von Essigsäure, Kleesäure, Kohlensäure und Wasser.

Nehmen 3 At. Citronensäure .	$C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$	auf
aus der Salpetersäure	O_7	
	$C_{12}\,H_{12}\,O_{19}$,	

so können entstehen:

3 At. Kleesäure . .	$C_6\ \ O_9$
1 » Essigsäure . .	$C_4\,H_6\,O_3$
2 » Kohlensäure . .	$C_2\ \ O_4$
3 » Wasser . . .	$H_6\,O_3$
	$C_{12}\,H_{12}\,O_{19}$.

Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein.

5) Citronensäure mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser erwärmt, liefert Ameisensäure und Kohlensäure.

1 At. Citronensäure . .	$C_4\,H_4\,O_4$	nehmen auf
aus dem Braunstein . .	O_4	
	$C_4\,H_4\,O_8$;	

es entstehen:

1 At. Ameisensäure . .	$C_2\,H_2\,O_3$
2 » Kohlensäure . .	$C_2\ \ O_4$
1 » Wasser	$H_2\,O$
	$C_4\,H_4\,O_8$.

6) Sie reducirt nach *Pelletier* das Goldoxyd *ohne* Entwicklung von Kohlensäure.

7) Chlor wirkt auf trockne und angefeuchtete Citronensäure nicht ein.

8) Die Citronensäure mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt zuerst in Kohlenoxyd und Essigsäure; später entwickelt sich Kohlensäure und Aceton, ohne Zweifel durch Zersetzung der Essigsäure.

2 At. Citronensäure .	$C_8\,H_8\,O_8$

zerfallen in:

1 At. Essigsäure . .	$C_4\,H_6\,O_3$
4 » Kohlenoxyd . .	$C_4\ \ O_4$
1 » Wasser . . .	$H_2\,O$
	$C_8\,H_8\,O_8$,

oder auch in:

1 At. Aceton	$C_3\,H_6\,O$
4 » Kohlenoxyd . .	$C_4\ \ O_4$
1 » Kohlensäure . .	$C\ \ O_2$
1 » Wasser	$H_2\,O$
	$C_8\,H_8\,O_8$.

9) Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Citronensäure bei höherer Temperatur entsteht nach *Gay-Lussac* Kleesäure und Essigsäure ohne Wasser, wie es bei der Weinsäure der Fall ist.

	3 At. Citronensäure .	$C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$
zerfallen in:		
	2 At. Essigsäure . .	$C_6\,H_{12}\,O_6$
	2 » Kleesäure . .	$C_6\quad O_6$
		$C_{12}\,H_{12}\,O_{12}$.

10) Kalium verhält sich zur Citronensäure wie zur Weinsäure.

Citronensaure Salze.

Die Citronensäure verbindet sich mit den Salzbasen in sehr mannigfachen Verhältnissen und bildet basische, neutrale und saure Salze; die Sauerstoffmenge der Basis verhält sich in den Salzen zu der Sauerstoffmenge der Säure wie 1 zu 2, 3, 4, 5, 6, 8.

Das neutrale Silber- und Bleisalz besteht aus	$C_4\,H_4\,O_4 + 1$	At. Basis.
Im sauren Bleisalz findet sich bei 120° .	$C_6\,H_6\,O_6 + 1$	» »
Im basischen Bleisalz findet sich bei 120°	$C_3\,H_3\,O_3 + 1$	» »
Das neutrale Kalksalz enthält	$C_4\,H_4\,O_4 + 1$	» »
Das saure Kalksalz enthält	$C_5\,H_5\,O_5 + 1$	» »
Das saure Barytsalz enthält	$C_5\,H_5\,O_5 + 1$	» »

Ausserdem enthält das saure Kalksalz bei 16° 1 At. und bei 100° ½ At. Wasser. Das saure Barytsalz enthält bei 16° 2 At. und bei 100° 1 At. Wasser.

Wird das neutrale Natronsalz bei 110° getrocknet, so bleibt

$$C_4\,H_4\,O_4 + 1 \text{ aq.} + 1 \text{ Natron.}$$

Auf 260° erhitzt bleibt ein Salz zurück, welches aus

$$C_4\,H_{3\,1/3}\,O_{3\,2/3} + 1 \text{ Natron besteht.}$$

Ebenso besteht das Barytsalz, bei 190° getrocknet, aus

$$C_4\,H_{3\,1/3}\,O_{3\,2/3} + 1 \text{ Baryt.}$$

Wird das Natronsalz wieder in Wasser gelöst, so geht es in das gewöhnliche citronensaure Salz über. Da die Natronsalze bei 100° ihr Wasser vollständig verlieren, so lässt sich annehmen, das citronensaure Natron, bei 110° ausgetrocknet, bestehe aus

$$C_4\,H_6\,O_5 + 1 \text{ Natron.}$$

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Citronensäure und der citronensauren Salze.

Da die Krystalle der Citronensäure, welche aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, bei mässiger Wärme verwittern und die Hälfte ihres Wassergehaltes verlieren, diejenigen aber, welche bei 100° krystallisiren, kein Wasser

abgeben, so liegt die Idee ganz nahe, dass die Verwandtschaft der Säure zum Wasser in beiden Fällen eine verschiedene sein muss. Die Säure $C_6 H_6 O_6$ + aq. kann als das erste Hydrat von $C_3 H_3 O_3$ + aq. angesehen werden, und diese würde dann der Formel $C_6 H_6 O_6$ + 2 aq. entsprechen. Die Säure $C_4 H_4 O_4$ + aq. würde als eine isomerische Modification derselben zu betrachten sein. Es ist angegeben worden, dass die Sättigungscapacität der Säure $^1/_3$, $^1/_4$, $^1/_6$ in den verschiedenen Salzen beträgt. Es entsteht nun die Frage, welche Salze sollen als die neutralen Salze angesehen werden, wenn in denselben kein Wasser mehr enthalten ist? Wird das Atomgewicht der Citronensäure zu $C_4 H_4 O_4$ angenommen, so erscheinen die Salze, in welchen die Sättigungscapacität $^1/_3$ beträgt, als basische, und diejenigen, in welchen dieselbe $^1/_6$ ist, als saure Salze. Da aber die Säure $C_4 H_4 O_4$ + aq. nicht in $C_6 H_6 O_6$ + aq. übergeführt werden kann, so lassen sich, wie schon angegeben wurde, beide Säuren als verschiedene betrachten, und die Salze, in welchen die Sättigungscapacität $^1/_4$ und $^1/_6$ beträgt, erscheinen dann als neutrale Verbindungen. Demnach könnte die Säure $C_6 H_6 O_6$ basische und neutrale, die Säure $C_4 H_4 O_4$ hingegen nur neutrale Verbindungen bilden.

Die Bleiverbindungen wären dann:

1) neutrales Bleisalz	bei 120°	getrocknet	$C_6H_6O_6$+1 At. Bleioxyd + 1 At. aq.
2) basisches »	» 120°	»	$C_6H_6O_6$+2 » »
3) neutrales »	» 100°	»	$C_4H_4O_4$+1 » »

Berzelius sagt, der Umstand, dass die Anzahl der Atome der Elemente in der Citronensäure gleich ist, macht die Vermuthung sehr glaubwürdig, dass die Citronensäure verschiedene Verbindungen bilde, in welchen die relative Anzahl der Elemente gleich, die absolute aber ungleich ist, welche je nach Umständen eben so leicht zu Stande kommen, als in einander übergehen, so dass die Atome der Citronensäure aus 3, 4, 5 oder 6 Atomen eines jeden Elementes zusammengesetzt sein können.

Unerklärt bleibt jedoch immer noch das Verhalten des citronensauren Natrons in hoher Temperatur. Wie schon angegeben wurde, behält dasselbe bei 100° noch 1 At. Wasser zurück, was bei den Natronsalzen sonst nicht eintritt, daher angenommen werden könnte, das Natronsalz bestehe bei 100° aus $C_4 H_6 O_5$ + Natron. Das Gleiche zeigt jedoch auch das neutrale Bleisalz ($C_6 H_6 O_6$ + 1 Pb + 1 aq.) bei 120°. In dem bei 260° getrockneten Natronsalz findet sich ganz bestimmt eine Säure, welche aus $C_4 H_{3^1/_3} O_{3^2/_3}$ $= C_{12} H_{10} O_{11} = 2 (C_6 H_6 O_6) - H_2 O$ besteht. Es ist aber gezeigt worden, dass die Citronensäure während des Schmelzens unter Entwicklung von Wasserdämpfen in eine andere Säure über-

geführt wird. Möglich wäre daher, dass diese neue Säure in dem bei 260° getrockneten Natronsalz vorkäme. Dasselbe könnte als meta- (?) citronensaures Salz bezeichnet werden. Die Umwandlung in das gewöhnliche Salz würde dann darin bestehen, dass bei der Auflösung die Bestandtheile des Wassers in die Verbindung eintreten. Dieses Aufnehmen der Bestandtheile des Wassers würde aber nothwendig zur Annahme führen, dass die Citronensäure aus 2 verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt sei.

Geschmolzene Citronensäure.

Ob die neue Säure, welche durch Schmelzung der Citronensäure von der Zusammensetzung $C_6 H_6 O_6 + aq.$ unter Entwicklung von Wasserdämpfen neben einer bittern extractartigen Substanz erhalten wird, sich zur Citronensäure verhalte, wie die Metaweinsäure zur Weinsäure, und durch Auflösen in Wasser nach und nach wieder in Citronensäure oder in Aepfelsäure übergehe, oder ob sie Akonitsäure sei (Pogg. Ann. XXXVI. 56.), ist durch Versuche nicht ausgemittelt.

Die durch Schmelzung der Citronensäure erhaltene Säure ist in Aether löslich und giebt mit Natron ein krystallinisch körniges durchsichtiges Salz.

Erkennung der Citronensäure und Unterscheidung von Wein-, Trauben- und Metaweinsäure.

Kalkwasser im Ueberschuss mit Citronensäure zusammengebracht, giebt in der Kälte keinen Niederschlag. Durch Erwärmen aber fällt citronensaurer Kalk zu Boden, welcher sich nach dem Erkalten nicht wieder auflöst.

Brenzcitronensäure.

Acidum pyrocitricum.

Wasserfrei, nur in Verbindung mit Basen, $C_5 H_4 O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 62,78. $O = 100$. 707,134.
100 Theile = C 54,07. H 3,53. O 42,40.

Dumas fand die Zusammensetzung durch Analyse des Bleisalzes (Pogg. Ann. XXIX. 41.).

Die Eigenschaften der Brenzcitronensäure erforschte *Dumas* (ibid. et Ann. de chim. et de phys. LII. 295.). Von *Lassaigne* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. XXI. 100.).

Vorkommen. Natürliches Vorkommen der Brenzcitronensäure ist nicht bekannt.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Citronensäure.

Darstellung. Die bei der trocknen Destillation der Citronensäure erhaltene Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme abgedampft. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisirt zuerst die Brenzcitronensäure und später die Para-Brenzcitronensäure. Eine vollständige Trennung beider Brenzsäuren wird durch öfteres Auflösen und Krystallisiren bewirkt. Ganz rein wird die Säure erhalten, wenn sie mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Auflösung, nachdem sie mittelst Kohle entfärbt wurde, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Aus dem Bleisalze scheidet man die Säure durch Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Krystallisirt in weissen Nadeln; ist geruchlos; schmeckt sauer; röthet Lakmus. Sie schmilzt in der Wärme und verflüchtigt sich auf einer heissen Unterlage in weissen, stechenden Dämpfen. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser. Aus der kochenden Lösung krystallisirt sie beim Erkalten.

Mit den Salzbasen bildet die Brenzcitronensäure krystallisirbare, meistens in Wasser und Weingeist lösliche Salze. Mit Bleioxyd giebt die Brenzcitronensäure ein neutrales und ein zweifachsaures Salz. Das letztere enthält, wie das zweifach schwefelsaure Kali, noch 1 At. Wasser.

Para-Brenzcitronensäure.

Acidum para-pyrocitricum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_5 H_4 O_3$.

Das Hydrat $C_5 H_4 O_3 + aq.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 62,78. $O = 100$. 707,134.

100 Theile C 54,07. H 3,53. O 42,40.

Aus der Analyse des Silbersalzes fand *Baupp* die Zusammensetzung der Säure.

Von *Baupp* entdeckt und beschrieben (Ann. de chim. et de phys. 1836. Fevr. 182.)

Bildung und *Darstellung.* Diese Säure bildet sich gleichzeitig mit der Brenzcitronensäure und wird aus der von derselben zurückbleibenden Mutterlauge durch Krystallisation gewonnen. Die Reinigung geschieht wie bei der Brenzcitronensäure.

Eigenschaften. Die Parabrenzcitronensäure ist farb- und geruchlos, schmeckt stark sauer und krystallisirt in rhomboidalen Tafeln. Bei 10° erfordert sie 17 Theile und bei 20° 12 Theile Wasser zur Auflösung. Sie ist auch in Weingeist und Aether löslich.

Bis auf 120° erhitzt, verliert die Säure kein Wasser. Bei 161° schmilzt sie und krystallisirt beim Erkalten in Blättern. Kurz vor dem Schmelzpunkte verflüchtigt sie sich unverändert in weissen,

reizenden, eigenthümlich riechenden Dämpfen, welche sich zu weissen Nadeln condensiren.

Unterscheidung von der Brenzcitronensäure.

Hauptsächlich durch die verschiedene Löslichkeit im Wasser.

Vergleichung der Brenz- und Para-Brenzcitronensäure mit der Brenzweinsäure.

1 At. Brenzcitronensäure $= C_5 H_4 O_3 + H_2 =$ 1 At. Brenzweinsäure $C_5 H_6 O_3$.

Aepfelsäure.

Acidum malicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_4 H_4 O_4$.
Aepfelsäurehydrat $C_4 H_4 O_4 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 58,55. $O = 100$. 730,71.
100 Theile C 41,84. H 3,42. O 54,74.

Liebig bestimmte die Zusammensetzung durch Analyse des Silbersalzes (Pogg. Ann. XXVIII. 199.).

Mit der Aepfelsäure beschäftigten sich neben andern *Braconnot*, *Döbereiner*, *Frommherz*. *Liebig* scheint zuerst ganz reine Aepfelsäure dargestellt zu haben (ibid. l. c.).

Vorkommen. Die Aepfelsäure scheint unter den organischen Säuren die verbreitetste zu sein. Sie findet sich wahrscheinlich in allen sauren Säften, jedoch nie rein, sondern stets in Gesellschaft mit der Weinsäure, Citronensäure, Kleesäure etc. Auch in Verbindung mit Basen scheint sie häufig in der Natur vorzukommen.

Bildung. Künstlich konnte Aepfelsäure noch nicht dargestellt werden. Lange Zeit wurde die unreine, aus Zucker erhaltene Metaweinsäure für Aepfelsäure gehalten.

Darstellung. Zur Gewinnung ganz reiner Aepfelsäure hat *Liebig* (Pogg. Ann. XXVIII. 199.) folgende Vorschrift gegeben: Der ausgepresste und filtrirte Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) wird mit kohlensaurem Kali, jedoch nicht vollständig, gesättigt und dann mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Statt vorher den Saft zu sättigen, kann derselbe sogleich mit essigsaurem Bleioxyd vermischt werden. In beiden Fällen entsteht ein dicker, käsähnlicher, weisser Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, welcher nach einigen Tagen ein krystallinisches Ansehen gewinnt, gemengt mit einer schleimigen, flockigen Substanz, aus Farbstoff und Bleioxyd bestehend, welche durch Schlemmen und Auswaschen vom äpfelsauren Bleioxyd getrennt werden kann. Nach dem Auswaschen wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure

so lange gekocht, bis es seine klebrige Beschaffenheit verloren hat. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird zu der ganzen Masse, ohne vorhergegangene Filtration, so lange Schwefelbarium hinzugefügt, als noch starkes Aufbrausen erfolgt, und eine abfiltrirte Probe Ueberschuss von Baryt zu erkennen giebt. Das entstandene Schwefelblei entzieht der Masse, gleich der Kohle, den Farbstoff. Es wird nun filtrirt und eine klare ungefärbte Flüssigkeit gewonnen. Um derselben die noch aufgelöste Citronensäure und Weinsäure zu entziehen, wird sie mit kohlensaurem Baryt gesättigt und aufgekocht. Der aufgelöst gebliebene äpfelsaure Baryt wird vom niedergefallenen citronensauren und weinsauren Baryt durch Filtriren getrennt, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und die Lösung von Aepfelsäure zur Syrupsdicke abgedampft. Aus der syrupsdicken Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit die Säure.

Statt der angeführten Methode kann auch eine reine Aepfelsäure gewonnen werden, wenn das gewaschene unreine äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure zerlegt und die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit in 2 Theile getheilt wird. Indem der eine Theil mit Ammoniak gesättigt und dann mit dem andern vermischt wird, entstehen saure Salze von weinsaurem, citronensaurem und äpfelsaurem Ammoniak. Beim Abdampfen scheidet sich das saure weinsaure Ammoniak zuerst ab, das saure citronensaure Salz bleibt gelöst und das saure äpfelsaure Ammoniak krystallisirt in grossen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren sehr leicht reinigen kann. Das reine äpfelsaure Ammoniak wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt.

Auf ähnliche Weise, wie aus den Vogelbeeren, lässt sich auch aus dem Safte von Hauslauch (Sempervivum tectorum) und Aepfeln Aepfelsäure gewinnen.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt nur sehr schwierig. Die Krystalle enthalten 1 At. Wasser, welche an der Luft zerfliessen. Sie schmeckt sehr stark sauer, ist geruchlos. Die Krystalle schmelzen bei 83°. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie löst sich auch in Weingeist; durch Kochen mit Weingeist scheint sie aber eine Veränderung zu erleiden.

Zersetzungen. 1) Die wässrige Auflösung der Aepfelsäure zersetzt sich nach einiger Zeit auch in verschlossenen Gefässen; es bildet sich eine schleimige Substanz.

2) Bei 120° verliert die Aepfelsäure kein Wasser. Bei 176° zerfällt sie gänzlich in Wasser und 2 Säuren, welche schon in der Natur angetroffen werden, nämlich in Equisetsäure und Fumarsäure.

Dabei wird keine Spur Kohle abgeschieden. Bei 200° entsteht fast blos Equisetsäure und nur wenig Fumarsäure; steigt aber die Erhitzung nicht über 150°, so erhält man fast nur Wasser und Fumarsäure. Equisetsäure und Fumarsäure haben dieselbe Zusammensetzung. (*Pelouze*. Pogg. Annal. XXXVI. 52. Annal de chim. et de phys. LVI. 72.)

1 At. Aepfelsäure $C_4 H_4 O_4$

zerlegen sich in:

1 At. Fumar- oder Equisetsäure $C_4 H_2 O_3$
1 » Wasser $H_2 O$

$C_4 H_4 O_4$.

3) Die Aepfelsäure wird durch Salpetersäure leicht in Kleesäure verwandelt.

Nehmen 1 At. Aepfelsäure . $C_4 H_4 O_4$ auf
aus der Salpetersäure . O_5

$C_4 H_4 O_9$,

so können sich bilden:

1 At. Kleesäure . . $C_2 O_3$
2 » Kohlensäure . $C_2 O_4$
2 » Wasser . . . $H_4 O_2$

$C_4 H_4 O_9$.

4) Welche Zersetzungen eintreten, wenn die Aepfelsäure mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt wird, ist nicht untersucht. Nach *Döbereiner* soll die Aepfelsäure nicht auf Braunstein einwirken.

5) Die Aepfelsäure schlägt das Gold aus seiner Auflösung metallisch nieder.

6) Die Einwirkung des Chlors und Broms auf Aepfelsäure ist nicht bekannt.

7) Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie nach *Döbereiner* in Kohlenoxyd und Essigsäure.

2 At. Aepfelsäure . . $C_8 H_8 O_8$

zerfallen in:

1 At. Essigsäure . . . $C_4 H_6 O_3$
4 » Kohlenoxyd . . $C_4 O_4$
1 » Wasser $H_2 O$

$C_8 H_8 O_8$.

8) Ob die Aepfelsäure mit Kalihydrat erwärmt in Essigsäure und Kleesäure zerfällt, ist nicht untersucht.

9) Die Zersetzung des Aepfelsäurehydrat durch Kalium ist nicht bekannt.

Aepfelsaure Salze.

Die Aepfelsäure giebt mit den Basen basische, neutrale und saure Salze. Die äpfelsauren Salze sind entweder wasserfrei oder enthalten Wasser. Beträgt die Menge Wasser nur 1 At., so verlieren sie dasselbe erst in einer Temperatur über 100°. Das gewöhnliche Krystallwasser geben sie bei 100° ab. Das krystallisirte äpfelsaure Bleioxyd enthält 3, die äpfelsaure Bittererde 4, das saure Kalksalz 5 At. Wasser. Die neutralen und sauren Salze sind meistens in Wasser löslich; die unlöslichen werden sehr leicht durch Salpetersäure gelöst. Auf der Löslichkeit des Barytsalzes beruht die Scheidung der Aepfelsäure von Citronensäure und Weinsäure. Die neutralen Kali- und Natronsalze sind nicht krystallisationsfähig und zerfliessen an der Luft. Dagegen krystallisiren die sauren Salze. Das doppelt äpfelsaure Kali giebt, wie der Weinstein, eine grosse Reihe Doppelsalze, welche fast alle in Wasser löslich sind. Die Aepfelsäure verhindert die Fällung des Eisenoxyds, Kupferoxyds und anderer Metalloxyde durch Alkalien.

Vergleichung der Aepfelsäure mit der Citronensäure.

Das äpfelsaure Silberoxyd und das citronensaure Silberoxyd haben vollkommen gleiche Zusammensetzung. Daraus folgt, dass die Aepfelsäure und die Citronensäure $= C_4 H_4 O_4 +$ aq. ebenfalls gleich zusammengesetzt sind. Diese beiden Säuren verhalten sich demnach, was die Zusammensetzung anbetrifft, zu einander, wie die Traubensäure und Weinsäure. Aber dennoch scheint kein so inniger Zusammenhang zwischen der Aepfelsäure und Citronensäure statt zu finden, als zwischen Traubensäure und Weinsäure, denn:

1) konnte bis jetzt weder Aepfelsäure in Citronensäure, noch umgekehrt Citronensäure in Aepfelsäure übergeführt werden.
2) Sind die Produkte der Destillation der Citronensäure ganz verschieden von denen der Aepfelsäure.
3) Die äpfelsauren und entsprechenden citronensauren Salze weichen in vielen Verhältnissen, namentlich in ihrem Wassergehalte, oft sehr von einander ab. Ein äpfelsaures Salz hat nicht immer ein entsprechendes citronensaures Salz.
4) Werden die organischen Säuren als aus 2 Verbindungen bestehend betrachtet, so kann sehr leicht der Fall gedacht werden, dass 2 Säuren, welche gleiche procentische Zusammensetzung haben, dennoch aus 2 verschiedenen Verbindungen bestehen, woraus sich denn die verschiedenen Eigenschaften solcher Körper erklären; so ist z. B.

$$C_2 O_3 + C_2 H_4 O = C_2 O_4 + C_2 H_4.$$

Erkennung der Aepfelsäure.

Kalkwasser im Ueberschuss mit Aepfelsäure zusammengebracht, giebt weder in der Kälte noch beim Erwärmen einen Niederschlag.

Unterscheidung von der Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure.

Durch das angeführte Verhalten der Aepfelsäure zum Kalkwasser unterscheidet sich dieselbe hinreichend von der Weinsäure, Trauben- und Citronensäure.

Equisetsäure.

Acidum equiseticum. Akonitsäure. Malealsäure.

In Verbindung mit Salzbasen und wasserfrei $C_4\ H_2\ O_3$.

Hydrat $C_4\ H_2\ O_3 + aq$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 50,48. $O = 100$. 618,22.

100 Theile C 49,73. H 2,45. O 47,82.

Von *Pelouze* (Pogg. Ann. XXXVI. 59, Ann. de chim. et de phys. LVI. 72.), *Regnault* (Ann. de chim. et de phys. Jan. 1836. 208—217.), *Demarçay* und *Dahlström* (Pogg. Ann. XXXVI. 56.) wurde die Zusammensetzung der brenzlichen Aepfelsäure, Equisetsäure und Akonitsäure erforscht, und zur Analyse theils die reine Säure (*Pelouze*), theils das Silbersalz (*Regnault*) angewandt. Aus diesen Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Equiset-, Maleal- und Akonitsäure nicht verschiedene Säuren sind.

Die Equisetsäure wurde zuerst von *Braconnot* dargestellt.

Vorkommen. In Equisetum fluviatale et limosum neben Schwefelsäure und Phosphorsäure; im Aconitum napellus (von *Bennerscheidt*, Brandes Archiv XXXI. 193, dargestellt).

Bildung. Die Equisetsäure bildet sich, wie schon angegeben wurde, beim raschen Erhitzen der Aepfelsäure auf 200°. Sie ist flüchtig uod sammelt sich in der Vorlage als eine farblose Flüssigkeit an, welche zu grossen Krystallen erhärtet.

Darstellung aus Equisetum nach Regnault. Die frischen, während der Blüthe gesammelten Schäfte werden zerschnitten und in einem Mörser mit Wasser zerstossen. Der etwas klebrige Saft wird ausgepresst und durch halbstündiges Kochen das Eiweiss und Blattgrün zum Gerinnen gebracht. Die filtrirte, ganz klare, schwach säuerliche Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron übersättigt und mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure und Phosphorsäure niedergeschlagen. Es wird filtrirt, durch essigsaures Bleioxyd equisetsaures Bleioxyd gefällt und dasselbe durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Flüssigkeit wird mit Thierkohle behandelt, mit Kreide erhitzt, der gebildete equisetsaure Kalk mit kohlensaurem Ammoniak

zerlegt, wodurch die letzten Spuren von Phosphorsäure entfernt werden; die ammoniakalische Flüssigkeit wird abermals durch Bleizucker gefällt und das equisetsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die klare Auflösung wird abgedampft und der trockne Rückstand, welcher aus freier Equisetsäure und equisetsaurer Bittererde besteht, mit Aether behandelt, in welchem sich die freie Säure löst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung bei Zusatz von Wasser bis zur Syrupsconsistenz wird die Säure in Krystallen gewonnen.

Eigenschaften. Das Hydrat der Equisetsäure bildet farblose Krystalle von Anfangs saurem, später aber ekelhaftem, unangenehmem Geschmack. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Erhitzt man das Hydrat, so zerfällt es in Wasser und wasserfreie Säure. Diese Operation muss in Apparaten vorgenommen werden, welche das Zurückfliessen des Wassers verhindern, sonst bildet sich Fumarsäure. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 75° und siedet gegen 176°.

Zersetzungen. Die wasserfreie Equisetsäure verflüchtigt sich genau bei ihrem Siedpunkt unverändert. Wird aber der Siedpunkt nur wenig überschritten, so entwickelt sich Gas, sie färbt sich und wird theilweise zerstört. Das Hydrat der Equisetsäure lässt sich, wie bei der Fumarsäure angegeben ist, durch höhere Temperatur in Fumarsäure umwandeln.

Equisetsaure Salze.

Kalkwasser fällt die Equisetsäure nicht. In Barytwasser erzeugt sie einen weissen Niederschlag, welcher sich in einigen Augenblicken in Krystallblättchen verwandelt. Das brenzäpfelsaure Bleioxyd ist unlöslich und enthält 3 At. Wasser im krystallisirten Zustande. Die Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar. Auch das Kupfer- und Bleisalz sind löslich. (*Pelouze* l. c.)

Fumarsäure.

Acidum fumaricum. Paramalealsäure.

In Verbindung mit Salzbasen $C_4 H_2 O_3$.
Fumarsäurehydrat $C_4 H_2 O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 50,48. $O = 100$. 618,22.
100 Theile C 49,73. H 2,45. O 47,82.

Die Fumarsäure wurde von *Pelouze* (Pogg. Ann. l. c.) und *Demarçay* (Annal. der Pharm. XII. 16.) analysirt. Der erstere untersuchte das Bleisalz, der letztere das Silbersalz.

Die Fumarsäure wurde zuerst aus der Fumaria officinalis von *Winkler* dargestellt. (Buchner's Repert. XXXIX. 48 u. 368.)

Vorkommen. In Fumaria officinalis und Lichen islandicus.

Bildung. 1) Bei der Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 150^0 entsteht, neben Equisetsäure, Fumarsäure. (*Lassaigne*, *Braconnot*, *Pelouze.*)

2) Die Fumarsäure ist weniger flüchtig als die Equisetsäure und bleibt daher beim Erhitzen der Aepfelsäure im untern Theil der Gefässe. Wird die Equisetsäure bei 100^0 in einem hohen Gefässe so erhitzt, dass das Wasser, welches sich entwickelt, immer wieder auf den Boden zurückfliesst, so verwandelt sich dieselbe vollständig in Fumarsäure.

Darstellung aus Fumaria officinalis. Nach *Winkler* erhält man die Säure folgendermassen: Das frische Kraut wird ausgepresst, der Saft durch Aufkochen vom Eiweiss und Satzmehl getrennt, dann mit kleesaurem Kali gefällt, um den Kalk abzuscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker niedergeschlagen und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die aufgelöste Säure wird zur Krystallisation abgedampft. Die unreinen Krystalle werden in Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt und dann in farblosen Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Die Fumarsäure besitzt einen frisch sauren Geschmack und krystallisirt in grossen zarten Prismen. Diese schmelzen nur mit der grössten Schwierigkeit und verflüchtigen sich in einer Temperatur von 200^0. Die Säure bedarf zu ihrer Auflösung 200 Theile Wasser. Sie löst sich in Salpetersäure von 1,14 sp. Gew. ohne eine Veränderung zu erleiden, und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten.

Zersetzungen. Beim Erhitzen verwandelt sich die Fumarsäure zum Theil in Wasser und wasserfreie Equisetsäure.

Fumarsaure Salze.

Kalk, Baryt und Strontianwasser fällen die Fumarsäure nicht. Ein Theil der Säure in 200,000 Theilen Wasser gelöst, bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Fumarsaure Salze in Wasser gelöst, fällen das Silbersalz so vollständig wie Chlorwasserstoffsäure. Auch das Kupfer- und Eisensalz sind ebenfalls schwer löslich. Das fumarsaure Kali krystallisirt in strahligen prismatischen Blättchen und ist, wie das Natron- und Ammoniaksalz, leicht löslich. Das fumarsaure Bleioxyd enthält, wie das equisetsaure Bleioxyd, 3 At. Wasser.

Vergleichung der Equisetsäure mit der Fumarsäure.

Equisetsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Fumarsäure. Diese beiden Säuren stehen also im gleichen Verhältnisse wie Weinsäure und Traubensäure, Aepfelsäure und Citronensäure. Ob jedes fumarsaure Salz ein entsprechendes equisetsaures hat, ist nicht ausgemacht; das Bleisalz ist aber bei beiden gleich zusammengesetzt. Die leichte Ueberführung der Equisetsäure in Fumarsäure und umgekehrt zeigt, dass diese beiden Säuren in einem vielleicht noch innigerem Zusammenhange stehen wie Weinsäure und Traubensäure. Durch die verschiedene Löslichkeit im Wasser und durch das Verhalten zum Silbersalz sind beide Säuren leicht zu unterscheiden.

Bernsteinsäure.

Acidum succinicum.

Wasserfrei $C_4 H_4 O_3$.
I. Hydrat $2 (C_4 H_4 O_3) + aq$.
II. Hydrat $C_4 H_4 O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 50,54. $O = 100$. 630,71.
100 Theile C 48,48. H 3,96. O 47,56.

Berzelius erforschte die Zusammensetzung der Bernsteinsäure durch Analyse des Bleisalzes. (Ann. de chim. et de phys. XCIV. 187.) *Liebig* und *Wöhler* analysirten das I. Hydrat (Pogg. Ann. XVIII. 163.) und *d'Arcet* das II. Hydrat und die wasserfreie Säure. (Ann. de chim. et de phys. LVIII. 282. Pogg. Ann. XXXVI. 81. 83.)

Vorkommen. 1) im Bernstein. Die Bernsteinsäure findet sich schon fertig gebildet im Bernstein und wird nicht erst bei der trocknen Destillation erzeugt. Schon durch Kochen mit Wasser kann dem Bernstein ein Theil der Säure entzogen werden. Bernstein mit kaustischem Kali behandelt liefert bernsteinsaures Kali. Ebenso zieht aus dem Bernstein Weingeist und besonders Aether Bernsteinsäure aus. (*Unverdorben.* Pogg. Ann. VIII. 418. *Berzelius.* ibid. XXI. 421.)

2) Im Terpentin. Bei der Destillation des Terpentins gewinnt man gegen das Ende Bernsteinsäure. (*Unverdorben.* l. c. XI. 35. *Lecanu* u. *Serbat.* Journ. de pharm. Nov. 1822. 451.)

Bildung. Nach *Beissenhirtz* (Berl. Jahrb. 1818. 158.) soll sich bei der Essiggährung eines Gemisches von Honig, Brod, Siliqua dulcis, Essig und Branntwein Bernsteinsäure bilden. ?

Darstellung. Die Bernsteinsäure wird gewonnen durch trockne Destillation in gläsernen Retorten von Bernsteinabfällen, welche im Handel zu erhalten sind. Der Bernstein fängt bei einer höheren

Temperatur zu schmelzen an, bläht sich dann stark auf und steigt bei Anwendung nicht sehr geräumiger Gefässe und zu starker Feuerung sehr leicht über. Dabei geht eine gelbliche wässrige Flüssigkeit über, welche aus Wasser, Essigsäure, brenzlichem Oel etc. besteht. Ist der Prozess einige Zeit im Gange, so fällt die aufgeblähte Masse zusammen, der Bernstein fliesst ruhig und nun beginnt hauptsächlich die Sublimation der Säure, welche sich zum Theil in der schon übergegangenen brenzlichen Flüssigkeit auflöst, theils sich im Retortenhalse anlegt. Fängt die Masse in der Retorte bei fortwährender Feuerung wieder an zu steigen, so ist die Bernsteinsäure fast gänzlich sublimirt. Wird nun die Operation unterbrochen, so bleibt ein Harz zurück, welches sich in flüchtigen und fetten Oelen sehr leicht löst und zur Darstellung von Firniss verwandt werden kann. Wird die Destillation fortgesetzt, so verwandelt sich der Bernstein fast vollständig in ein dickes brenzliches Oel, dessen Siedpunkt sehr hoch liegt, und es bleibt nun ein sehr geringer kohliger Rückstand.

Durch Rösten des Bernsteins vor der Destillation mit etwas Schwefelsäure bis die Zersetzung beginnt, wird das Doppelte an Säure ($^1/_{16}$, ohne Röstung $^1/_{32}$), ohne Zweifel durch Zerstörung des Harzes, gewonnen. Der Rückstand ist aber zu Firniss unbrauchbar.

Die so erhaltene Säure ist mit brenzlichen Oelen verunreinigt. Sie wird gereinigt durch Auflösen der im Retortenhalse vorkommenden Säure in der übergegangenen Flüssigkeit. Das Oel, welches sich abscheidet, wird abgenommen und die Lösung durch nasses Filtrirpapier filtrirt. Das im Filtrat noch vorkommende brenzliche Oel wird entweder durch Kochen mit Kohle entzogen, oder durch Chlor, oder durch Kochen mit Salpetersäure, welche die Säure nicht zersetzen, zerstört. Bei Anwendung von Salpetersäure bildet sich aber etwas Kleesäure. *Berzelius* sättigt die theilweis gereinigte Säure mit Ammoniak, entfärbt das Ammoniaksalz durch thierische Kohle, fällt die Bernsteinsäure durch ein Bleisalz und zersetzt das bernsteinsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die aus der wässrigen Lösung krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser. Wird diese Säure langsam sublimirt, so verliert sie die Hälfte Wasser. Bei rascher Sublimation verliert sie eine grössere Menge Wasser und geht, wenn sie öfters nach einander destillirt wird, in den wasserfreien Zustand über. Diese Umwandlung geschieht noch schneller und vollständiger durch Destillation der gewöhnlichen Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure. Die gewöhnliche Bernsteinsäure $C_4 H_4 O_3$ + aq. krystallisirt in weissen glänzenden Krystallen. Sie löst sich in 2 Theilen

kochendem und 24 Theilen kaltem Wasser; auch in Alkohol und Aether ist sie löslich. Sie schmilzt bei 180° und verliert bei 140° ein halbes Atom Wasser. Ihr Siedpunkt liegt bei 235°.

Die sublimirte Säure $C_4\ H_4\ O_3 + \frac{1}{2}$ aq. bildet sich, wenn, wie angegeben worden, die gewöhnliche Säure längere Zeit in einer Temperatur von 130—140° gelassen wird. Sie stellt vollkommen weisse, zarte, seidenartige Nadeln dar. Sie scheint in Wasser und in Alkohol weniger löslich zu sein als $C_4\ H_4\ O_3$ + aq. Sie schmilzt bei 160°, sublimirt bei 140° und siedet bei 242°.

Die wasserfreie Säure $C_4\ H_4\ O_3$ schmilzt bei 145°, siedet bei 250° und zieht an der Luft das verlorne Wasser nur sehr langsam an. Sie ist in Wasser weniger löslich, in Alkohol und Aether aber stärker löslich als die gewöhnliche Säure (*D'Arcet.* l. c.).

Wird die sublimirte und die wasserfreie Säure in Wasser gelöst, so krystallisirt aus der Lösung wieder gewöhnliche Säure.

Zersetzungen. 1) Die Bernsteinsäure ist eine sehr beständige Säure; ihre wässrige Lösung erleidet keine Veränderung.

2) Für sich erhitzt, sublimirt sie unter den angeführten Erscheinungen.

3) Trockner, neutraler, bernsteinsaurer Kalk einer trocknen Destillation unterworfen, liefert brennbare Gase, Kohlensäure und ein braunes, empyreumatisch riechendes Oel, aus welchem durch Destillation eine farblose Flüssigkeit, Succinon, erhalten werden kann.

8 At. Bernsteinsäure .	$C_{32}\ H_{32}\ O_{24}$
zerfallen (?) in:	
1 At. Succinon . . .	$C_{21}\ H_{32}\ O_2$
11 » Kohlensäure . .	$C_{11}\ \ O_{22}$
D'Arcet. Pogg. Ann. XXXVI. 87.)	$C_{32}\ H_{32}\ O_{24}$.

Es ist nicht bekannt, was für Produkte bei der Destillation der Bernsteinsäure mit Ueberschuss von Kalk gebildet werden.

4) Salpetersäure wirkt nicht zersetzend auf die Bernsteinsäure.

5) Nach *Trommsdorff* soll sich bei der Destillation der Bernsteinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure Essigsäure bilden. Nach meinen Versuchen erleidet die Säure keine Veränderung.

Nehmen 2 At. Bernsteinsäure . .	$C_8\ H_8\ O_6$ auf
aus dem Braunstein . .	O_6
	$C_8\ H_8\ O_{12}$,
so können sich bilden:	
1 At. Essigsäure	$C_4\ H_6\ O_3$
4 » Kohlensäure . . .	$C_4\ \ O_8$
1 » Wasser	$H_2\ O$
	$C_8\ H_8\ O_{12}$.

6) Weder feuchtes noch trocknes Chlorgas wirken selbst in erhöhter Temperatur auf die Bernsteinsäure. (*Liebig* und *Wöhler*. Pogg. Ann. XVIII. 162.)

7) Kalihydrat im Ueberschuss mit der Bernsteinsäure erhitzt, liefert Kleesäure und Kohlenwasserstoff (?). (*Liebig* und *Wöhler*. l. c. 164.)

1 At. Bernsteinsäure . . $C_4\,H_4\,O_3$

bilden:

1 At. Kleesäure $C_2\;\;O_3$
2 » Kohlenwasserstoff . $C_2\,H_4$

$C_4\,H_4\,O_3$.

7) Wird Ammoniakgas mit der wasserfreien Säure zusammengebracht, so bildet sich Wasser und Bisuccinamid.

1 At. Ammoniak . . . $N_2\;\;H_6$
2 » Bernsteinsäure . . $C_8\,H_8\;O_6$

$N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6$

bilden:

1 At. Bisuccinamid . . . $N_2\,C_8\,H_{10}\,O_4$
2 » Wasser $H_4\;O_2$

$N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6$.

Bernsteinsaure Salze.

Die Bernsteinsäure gehört zu den stärkeren Säuren und bildet mit den Basen die bernsteinsauren Salze. Diese sind grösstentheils in Wasser löslich. Das bernsteinsaure Eisenoxyd ist unlöslich. Diese Eigenschaft benutzt man in der analytischen Chemie zur Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. Die nicht in Wasser löslichen bernsteinsauren Salze sollen sich in einer Lösung von essigsaurem Kali lösen. Die meisten bernsteinsauren Salze krystallisiren.

Succinon.

$C_{21}\,H_{32}\,O_2$. (?)

Von *D'Arcet* dargestellt und analysirt (Pogg. Ann. XXXVI. 87.).

Wird die bei der trocknen Destillation des neutralen bernsteinsauren Kalks erhaltene theerartige Flüssigkeit einigemal bei 120° destillirt, so sammelt sich in der Vorlage eine sehr dünnflüssige Flüssigkeit an, das Succinon. Seine Eigenschaften und sonstigen Verhältnisse sind nicht bekannt.

Bisuccinamid.

$N_2\,C_8\,H_{10}\,O_4$.
Atom-Gewicht $H_2 = 100$. $O = 100$. 1250,91.
100 Theile N 14,0. C 48,9. H 5,0. O 32,0.

Von *D'Arcet* entdeckt und untersucht (Pogg. Ann. XXXVI. 86.).

Bildung. Bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf wasserfreie Bernsteinsäure.

Eigenschaften. Das Bisuccinamid erscheint als ein weisser, schmelzbarer und flüchtiger Körper. In Wasser ist es sehr leicht löslich, weniger löslich in Weingeist und Aether. Aus der weingeistigen Lösung wird es in deutlichen Krystallen erhalten.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in grossen Krystallen, welche aus 1 At. Bisuccinamid und 2 At. Wasser bestehen.

Zersetzungen. Wird das Bisuccinamid mit Kalilösung gekocht, so entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von bernsteinsaurem Kali.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung des Bisuccinamids.

1) Das Bisuccinamid kann als saures bernsteinsaures Ammoniak angesehen werden, aus welchem sich 2 At. Wasser ausgeschieden haben.

1 At. Ammoniak	$N_2 \; H_6$
2 » Bernsteinsäure	$C_8 \; H_8 \; O_6$
= 1 At. bernsteinsaures Ammoniak	$N_2 \; C_8 \; H_{14} \; O_6$
— 2 » Wasser	$H_4 \; O_2$
= 1 At. Bisuccinamid	$N_2 \; C_8 \; H_{10} \; O_4$.

2) Es kann betrachtet werden als eine Verbindung von Amid mit einer organischen Substanz, bestehend aus $C_8 \, H_6 \, O_4$.

1 At. Amid	$N_2 \; H_4$
organische Substanz .	$C_8 \; H_6 \; O_4$
= 1 At. Bisuccinamid .	$N_2 \; C_8 \; H_{10} \; O_4$.

Nach dieser Ansicht muss angenommen werden, dass 1 At. Sauerstoff der Bernsteinsäure mit 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks 1 At. Wasser bildet, und dass das zweite Atom Wasser aus den Bestandtheilen der Bernsteinsäure zusammengesetzt werde.

3) Die Bernsteinsäure kann als eine Verbindung von Kleesäure $C_2 \, O_3$ mit einem Kohlenwasserstoff $C_2 \, H_4$ (Succid?) betrachtet werden.

1 At. Succid . . .	$C_2 \; H_4$
1 » Kleesäure . .	$C_2 \; O_3$
= 1 At. Bernsteinsäure	$C_4 \; H_4 \; O_3$.

Nach dieser Ansicht kann das Bisuccinamid als eine Verbindung von 1 At. Oxamid, 1 At. Succid und 1 At. wasserfreier Bernsteinsäure — 1 At. Wasser angesehen werden.

	1 At. Oxamid	$N_2 C_2 H_4 O_2$
	1 » Succid	$C_2 H_4$
	1 » Bernsteinsäure . .	$C_4 H_4 O_3$
		$N_2 C_8 H_{12} O_5$
—	1 At. Wasser	$H_2 O$
=	1 At. Bisuccinamid . .	$N_2 C_8 H_{10} O_4$,

oder auch als eine Verbindung von

	1 At. Cyan	$N_2 C_2$
	1 » Wasser	$H_2 O$
	1 » Succid	$C_2 H_4$
	1 » Bernsteinsäure . .	$C_4 H_4 O_3$
=	1 At. Bisuccinamid . .	$N_2 C_8 H_{10} O_4$.

Beim Oxamid ist gezeigt worden, dass diese Verbindung aus 1 At. Cyan und 2 At. Wasser zusammengesetzt betrachtet werden kann. Das Bisuccinamid wäre demnach eine Verbindung von Oxamid, in welchem 1 At. Wasser durch 1 At. Succid vertreten ist, mit wasserfreier Bernsteinsäure.

Die Umwandlung in doppelt bernsteinsaures Ammoniak würde darin bestehen, dass aus 1 At. Cyan, 1 At. Wasser, 1 At. Succid + 2 At. Wasser bernsteinsaures Ammoniak gebildet werde, welches mit dem zweiten Atom Bernsteinsäure doppelt bernsteinsaures Ammoniak darstelle.

⎧	1 At. Cyan	$N_2 C_2$
⎨	1 » Wasser	$H_2 O$
⎩	1 » Succid	$C_2 H_4$
+	2 » Wasser	$H_4 O_2$
		$N_2 C_4 H_{10} O_3$

bilden:

	1 At. Ammoniak	$N_2 H_6$
	1 » Bernsteinsäure	$C_4 H_4 O_3$
=	1 At. bernsteinsaures Ammoniak	$N_2 C_4 H_{10} O_3$.

4) Das Bisuccinamid kann auch als eine unmittelbare Verbindung von Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff betrachtet werden.

Mekonsäure.

Acidum meconicum. Opiumsäure.

Wasserfrei $C_7 H_4 O_7$.
Krystallisirt $C_7 H_4 O_7 + 2$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 100,54. $O = 100$. 1259,99.
100 Theile C 42,460. H 1,979. O 55,561.

Die wasserfreie und krystallisirte Säure, so wie auch das Silbersalz wurden von *Liebig* untersucht. (Pogg. Ann. XXXI. 171.)

Die Eigenschaften der Mekonsäure erforschte besonders *Robiquet* (Journ. de pharmac. 1832. Sept. 73—86) und *Liebig* (Pogg. Ann. l. c.).

Vorkommen. Im Opium.

Bildung. Künstlich konnte die Mekonsäure noch nicht dargestellt werden.

Darstellung. Opium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, das Infusum etwas eingedampft und mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Es fällt mekonsaurer und schwefelsaurer Kalk zu Boden. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser und kochendem Weingeist ausgewaschen und nach der Reinigung mit heissem Wasser von 90°, zu dem etwas Salzsäure gefügt wurde, behandelt. Kochendes Wasser darf nicht angewandt werden. Der mekonsaure Kalk giebt einen Theil Kalk an die Salzsäure; dadurch entsteht doppelt mekonsaurer Kalk, welcher sich auflöst, während der schwefelsaure Kalk ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt der saure mekonsaure Kalk heraus. Die ausgepressten Krystalle von saurem mekonsaurem Kalk werden abermals mit Wasser von 90° und Salzsäure behandelt. Die Mischung wird einige Zeit warm erhalten. Nach dem Erkalten krystallisirt reine Mekonsäure. Sollte dieselbe noch Kalk enthalten, so muss sie abermals mit verdünnter warmer Salzsäure behandelt werden. Sie ist frei von Kalk, wenn sie beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlässt.

Ganz weiss erhält man die Mekonsäure, wenn sie mit wenig Wasser angerieben und mit verdünnter Aetzlauge gesättigt wird. Der entstandene Brei von mekonsaurem Kali wird mit so viel warmem Wasser vermischt, bis er sich gelöst hat. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei, den man auspresst. In der Mutterlauge sind dann die färbenden Stoffe enthalten. Aus dem reinen mekonsauren Kali wird die Mekonsäure, wie aus dem Kalisalz, gewonnen.

(Mit Kohle kann die Entfärbung nicht wohl vorgenommen werden, weil sie mit der Mekonsäure eine innige Verbindung eingeht.)

Eigenschaften. Die aus der wässrigen Lösung krystallisirte Säure erscheint in schönen, weissen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen. Diese Krystalle, welche 2 At. Wasser enthalten, werden bei 100° undurchsichtig und verlieren bei 120° vollständig das Wasser. Die Mekonsäure löst sich in 4 Theile kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus.

Zersetzungen. 1) Wird die wässrige Lösung längere Zeit gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, dabei entsteht eine neue Säure, *Komensäure*, und eine extractartige Materie. Wird die Mekonsäure mit Salzsäure gekocht, so findet eine heftige Entwicklung von Kohlensäure statt, während blos Komensäure zurückbleibt. Die Bildung der extractartigen Materie ist daher nicht von der Bildung der Komensäure abhängig, sondern ein weiteres Zersetzungsprodukt der Mekonsäure. Die Salzsäure geht keine Verbindung ein und wirkt blos durch Contact.

	2 At. Mekonsäure	$C_{14}\ H_8\ O_{14}$
zerfallen in:		
	1 At. Komensäure , . . .	$C_{12}\ H_8\ O_{10}$
	2 » Kohlensäure	$C_2\ \ O_4$
		$C_{14}\ H_8\ O_{14}$.

2) Werden die Krystalle der Mekonsäure auf 200° erwärmt, so zerfallen sie in Kohlensäure und Komensäure. Der trocknen Destillation unterworfen zerfällt die Mekonsäure bei 250° in Brenzmekonsäure, Wasser und Kohlensäure. Dabei entsteht noch brenzliches Oel, Essigsäure etc.

	2 At. Mekonsäure	$C_{14}\ H_8\ O_{14}$
zerfallen in:		
	1 At. Brenzmekonsäure . .	$C_{10}\ H_6\ O_5$
	4 » Kohlensäure	$C_4\ \ O_8$
	1 » Wasser	$H_2\ O$
		$C_{14}\ H_8\ O_{14}$.

3) Salpetersäure zersetzt die Mekonsäure in Kleesäure und Kohlensäure.

	Nehmen 1 At. Mekonsäure .	$C_7\ H_4\ O_7$ auf
	aus der Salpetersäure .	O_7
		$C_7\ H_4\ O_{14}$,
so kann sich bilden:		
	2 At. Kleesäure . .	$C_4\ \ O_6$
	3 » Kohlensäure .	$C_3\ \ O_6$
	2 » Wasser . . .	$H_4\ O_2$
		$C_7\ H_4\ O_{14}$.

Wird mekonsaures Silberoxyd in Salpetersäure gelöst und die Auflösung erwärmt, so erfolgt nach einiger Zeit eine heftige Zersetzung unter Bildung eines käseähnlichen weissen Niederschlags von Cyansilber. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXXI. 171.) Dabei entwickelt sich keine salpetrige Säure.

4) Die Wirkung des Chlors und Broms auf Mekonsäure ist nicht bekannt.

5) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Mekonsäure in der Kälte nicht; erst nach längerem Sieden entwickelt sich schweflige Säure.

6) In der Kälte zeigt die Salzsäure keine Wirkung auf die Mekonsäure; sie vermindert nur ihre Löslichkeit in Wasser.

Mekonsaure Salze.

Die Mekonsäure verbindet sich mit Erden und Metalloxyden zu meist schwerlöslichen Salzen. Aus dem Bleisalz kann durch Schwefelwasserstoff die Säure wieder abgeschieden werden. Die Mekonsäure hat eine grosse Neigung zur Bildung von sauren Salzen. Wird sie zur Hälfte mit Kali gesättigt, so fällt doppelt mekonsaures Kali zu Boden, das sich jedoch bei fortgesetztem Zusatz von Kali zu neutralem Salze wieder löst. Ammoniak verhält sich zur Mekonsäure wie das Kali. Die mekonsauren Salze färben Eisenoxydsalze roth.

Komensäure. *)

Metamekonsäure. Paramekonsäure.

Wasserfrei $C_{12}\,H_8\,O_{10}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 157,40. $O = 100$. 19607,116.

100 Theile = C 46,62. H 2,52. O 50,85.

Analysirt wurde sowohl die reine Säure als das Silbersalz von *Liebig* (Pogg. Ann. XXXI. 172. Annal. der Pharm. VII. 237.).

Robiquet entdeckte die Entstehung der Komensäure.

Vorkommen. Komensäure ist noch nicht in der Natur gefunden worden.

Bildung und *Darstellung* ist bereits angegeben worden.

Eigenschaften. Körnige Krystalle ohne Krystallwasser. Sie ist in 16 Theilen kochendem Wasser löslich.

Zersetzungen. 1) Durch vorsichtiges Erhitzen auf 250° zerfällt die Komensäure in Brenzmekonsäure, Wasser und Kohlensäure. Ein Theil der Säure wird ganz zerlegt.

1 At.	Komensäure . .	$C_{12}\,H_8\,O_{10}$

zersetzt sich in:

1 At.	Brenzmekonsäure	$C_{10}\,H_6\,O_5$
2 »	Kohlensäure . .	$C_2\quad O_4$
1 »	Wasser	$H_2\,O$
		$C_{12}\,H_8\,O_{10}$.

*) Durch Umsetzung des Namens Mekonsäure gebildet: Me-kon, Ko-men.

2) Salpetersäure bildet unter heftiger Einwirkung Kleesäure und Kohlensäure.

3) Die Einwirkung des Chlors und Broms auf Komensäure ist nicht untersucht.

4) Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein. In der Hitze entwickelt sich schweflige Säure.

5) Salzsäure zeigt keine Wirkung auf die Komensäure.

Komensaure Salze.

Die komensauren Salze sind grösstentheils schwer oder unlöslich im Wasser. Sie verhalten sich im Allgemeinen wie die mekonsauren Salze. Wird Kali und Komensäure zusammengebracht, so fällt neutrales Kalisalz nieder. Sie färben Eisenoxydsalz roth.

Brenzmekonsäure.

Pyromekonsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{10}\ H_6\ O_5$.

Hydrat $C_{10}\ H_6\ O_6 + aq$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 105,20. $O = 100$. 1301,80.

100 Theile C 59,28. H 2,81. O 37,91.

Robiquet analysirte die freie Säure und das Kalisalz (Journ. de pharm. 1832. Sept. 73—86.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Mekon- und Komensäure.

Darstellung. Die überdestillirte unreine Mekonsäure wird gepulvert, zwischen doppelten Lagen Josephspapier ausgedrükt, welches das brenzliche Oel und die Essigsäure aufnimmt, dann warm, entweder in Wasser oder Alkohol, gelöst und zum Krystallisiren hingestellt.

Eigenschaften. Die Brenzmekonsäure ist farblos und schmilzt bei 120° — 125° zu einem Oele; sie sublimirt ohne Rückstand, löst sich leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol.

Brenzmekonsaure Salze.

Während die mekonsauren Erd- und Metallsalze wenig löslich sind, lösen sich im Allgemeinen die brenzmekonsauren leicht. Das Bleisalz ist jedoch fast unlöslich, obgleich Bleizuckerlösung in einer Lösung von Brenzmekonsäure, wegen der freigewordenen Essigsäure, keinen Niederschlag bildet.

Die Brenzmekonsäure erfordert, um eine merklich alkalisch reagirende Flüssigkeit zu geben, nur ein Fünftel so viel Alkali, als die Mekon- und Komensäure, und merkwürdiger Weise

schiessen aus der alkalischen Lösung, wenigstens wenn die Neutralisation in gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, Krystalle von Brenzmekonsäure an.

Eichengerbsäure.

Acidum Quercitannicum. Eichengerbstoff.

Wasserfrei, bei 120° getrocknet, $C_{18} H_{16} O_{12}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 214,06. $O = 100$. 2675,724.

100 Theile C 51,09. H 4,10. O 44,55.

Pelouze analysirte die bei 120° getrocknete Säure und das Bleisalz (Ann. de chim. et de phys. LIV. 337.) und berechnete aus seiner Analyse die Formel $C_{18} H_{18} O_{12}$. Zu gleichem Resultate gelangte auch schon früher *Berzelius*. *Liebig* zeigte jedoch theils durch Wiederholung der Versuche von *Pelouze*, theils aus den von demselben erhaltenen Resultaten, dass die Formel $C_{18} H_{16} O_{12}$ angenommen werden müsse. (Annal. der Pharm. X. 172.) (Auch Pogg. Ann. XXXVI. 35.)

Vorkommen. Die Eichengerbsäure ist sehr verbreitet. Sie findet sich in grösster Menge in perennirenden Pflanzen, besonders in dem, dem Splint zunächst liegenden, Theile der Rinde; so in dem der Eichen- und Rostkastanienrinde. Ferner in der Tormentillwurzel, in den Hülsen der Linsen, in den Blättern von Rosen und Granaten; sehr reichlich in den Galläpfeln und in sehr vielen zusammenziehend schmeckenden Pflanzenstoffen.

Bildung. Künstlich konnte Eichengerbsäure noch nicht dargestellt werden.

Darstellung. *Pelouze* hat zur Darstellung der reinen Eichengerbsäure folgende einfache Vorschrift gegeben: In einem langen schmalen Trichter, welcher auf einer Flasche steht und oben mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, wird, nachdem die Spitze mit etwas Baumwolle lose verschlossen, feines schwach zusammengedrücktes Galläpfelpulver gebracht. Der übrige leere Theil des Trichters wird mit wasserhaltigem Aether angefüllt, der Apparat verschlossen und einige Zeit stehen gelassen. In der Flasche sammelt sich nach und nach eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit an. Die untere syrupsdicke Schicht ist eine concentrirte Lösung der Gerbsäure in Wasser und wenig Aether; die obere ist reiner Aether, in welchem eine kleine Menge Gerbsäure und Gallussäure gelöst ist. Beide Schichten werden getrennt, die untere einigemal mit reinem Aether ausgewaschen und dann unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet. Es entwicklen sich Aether- und Wasserdämpfe, die Masse nimmt bedeutend an Volumen zu und es bleibt eine weisse, kaum gelblich

gefärbte, stark glänzende Masse, welche reine Gerbsäure ist. Unter allen Bestandtheilen, welche in den Galläpfeln enthalten sind, ist der Gerbstoff am leichtesten in Wasser löslich. Wird reine Gerbsäure mit wasserhaltigem Aether zusammen gebracht, so entzieht er demselben das Wasser und bildet damit eine syrupsdicke Flüssigkeit. Wenn daher Galläpfelpulver mit wasserhaltigem Aether übergossen wird, so nimmt der Gerbstoff das Wasser auf, und da die übrigen Stoffe kein Wasser zur Auflösung finden, in Aether aber unlöslich sind, so wird blos eine Gerbsäurelösung gewonnen, während die übrigen Stoffe zurückbleiben.

Eigenschaften. Die reine Gerbsäure ist farb- und geruchlos und nicht fähig zu krystallisiren. Sie schmeckt im höchsten Grade zusammenziehend und löst sich sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung röthet Lakmus. Auch in Alkohol und Aether ist sie löslich; aber um so weniger, je wasserfreier dieselben sind. Die Haupteigenschaft der Gerbsäure besteht darin, dass sie von der thierischen Haut sehr begierig aufgenommen wird und mit derselben das Leder darstellt. Ist die Gerbsäure ganz rein, so wird sie durch enthaarte Haut vollständig der wässrigen Lösung entzogen. Ist sie hingegen mit Gallussäure verunreinigt, so bleibt diese in der Auflösung zurück und kann durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen sehr leicht erkannt werden.

Zersetzungen. 1) Eine Auflösung von Gerbsäure erleidet in einem luftleeren Raume keine Veränderung. Mit Luft in Berührung gelassen, verliert sie nach einiger Zeit ihre Durchsichtigkeit, es setzt sich eine krystallinisch schwach grau gefärbte Substanz ab, welche reine Gallussäure ist. Wird die Auflösung der Gerbsäure in einer graduirten Glasröhre über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung gelassen, so wird keine Volumensverminderung beobachtet, nach einiger Zeit aber ist an die Stelle des Sauerstoffs Kohlensäure getreten. In demselben Verhältnisse, als die Bildung der Kohlensäure zunimmt, entstehen in der Flüssigkeit farblose Nadeln von Gallussäure.

	1 At. Gerbstoff . . .	$C_{18}\,H_{16}\,O_{12}$
	nehmen auf	O_8
		$C_{18}\,H_{16}\,O_{20}$
es entstehen:		
	2 At. Gallussäurehydrat	$C_{14}\,H_{16}\,O_{12}$
	4 » Kohlensäure . .	$C_4\;\;O_8$
		$C_{18}\,H_{16}\,O_{20}$.

Der Sauerstoff, welcher von dem Gerbstoff aufgenommen wird, wird also allein nur zur Bildung von Kohlensäure verwandt. Wird

jedoch statt Gallussäurehydrat wasserfreie Gallussäure angenommen, so treten auch noch an 4 At. Wasserstoff 2 At. Sauerstoff und bilden 2 At. Wasser.

1 At.	Gerbsäure	$C_{18} H_{16} O_{12}$
+ 8 »	Sauerstoff	O_8
		$C_{18} H_{16} O_{20}$

bilden:

2 At.	wasserfreie Gallussäure .	$C_{14} H_{12} O_{10}$
4 »	Kohlensäure	$C_4 \quad O_8$
2 »	Wasser	$H_4 O_2$
		$C_{18} H_{16} O_{20}$.

Ausser Gallussäure entsteht bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Gerbsäure auch noch Ellagsäure $= C_7 H_4 O_4 + H_2 O = C_7 H_6 O_5$ = 1 At. wasserfreie Gallussäure.

2) Wird die Gerbsäure, am besten in einem Oelbade, auf 210—215^0 erhitzt, so zerfällt sie in Brenzgallussäure und Kohlensäure.

3 At.	Gerbsäure . . .	$C_{54} H_{48} O_{36}$

zerfallen in:

8 At.	Brenzgallussäure	$C_{48} H_{48} O_{24}$
6 »	Kohlensäure . .	$C_6 \quad O_{12}$
		$C_{54} H_{48} O_{36}$.

Gerbsäure auf 250^0 erhitzt, liefert Melangallussäure, Wasser und Kohlensäure.

3 At.	Gerbsäure	$C_{54} H_{48} O_{36}$

zerfallen in:

4 At.	Melangallussäure . .	$C_{48} H_{32} O_{16}$
8 »	Wasser	$H_{16} O_8$
6 »	Kohlensäure . . .	$C_6 \quad O_{12}$
		$C_{54} H_{48} O_{36}$.

Es ist klar, dass die Melangallussäure aus der bei 215^0 gebildeten Brenzgallussäure entsteht. Selbst beim vorsichtigen Erhitzen bildet sich neben der Brenzgallussäure etwas Melangallussäure. Andere, wie die genannten, Produkte sollen aber nicht gebildet werden.

3) Erhitzte concentrirte Salpetersäure zersetzt die Gerbsäure; es bildet sich Kleesäure. Kalte Salpetersäure fällt die Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung; in kurzer Zeit aber beginnt die Zersetzung. Neben Kleesäure soll sich nach *Berzelius* auch Aepfelsäure bilden.

Nehmen 1 At. Gerbsäure . .	$C_{18}\,H_{16}\,O_{12}$	auf
aus der Salpetersäure	O_{21}	
	$C_{18}\,H_{16}\,O_{33}$,	

so können sich bilden:

2 At.	Kleesäure . . .	C_4		O_6
1½ »	Aepfelsäure . .	C_6	H_6	O_6
8 »	Kohlensäure . .	C_8		O_{16}
5 »	Wasser . . .		H_{10}	O_5
		C_{18}	H_{16}	O_{33}.

4) Die Einwirkung des Braunsteins und der Schwefelsäure auf Gerbsäure ist nicht bekannt.

5) Goldlösung und salpetersaures Silberoxyd werden durch Gerbsäurelösung reducirt, unter Entwicklung von Kohlensäure und wahrscheinlich unter Bildung von Gallussäure?

6) Chlorwasser mit einer Auflösung von Gerbsäure vermischt, veranlasst sogleich Trübung und Niederschlag. Der Niederschlag enthält Chlorwasserstoffsäure und zersetzte Gallussäure (?). Ein Ueberschuss von Chlor zerstört die Gerbsäure gänzlich.

Verbindungen der Gerbsäure.

Mit den Säuren.

Die Gerbsäure bildet mit mehreren Säuren in einem Ueberschuss derselben unlösliche Verbindungen. Mit der Schwefelsäure giebt sie zwei Verbindungen. Reine Gerbsäure mit Schwefelsäure gefällt, giebt mit derselben eine in reinem Wasser lösliche Verbindung. Die Gerbsäure wird ferner gefällt von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure. Nicht gefällt wird sie von Klee-, Milch-, Wein-, Essig-, Citronen-, Bernstein-, seleniger und schwefliger Säure.

Mit den Basen.

Die Gerbsäure bildet mit den Alkalien neutrale Salze, welche sich in Wasser schwer lösen. Nur das Natronsalz krystallisirt. Diese Salze lösen sich aber sehr leicht in einem Ueberschuss von Alkali. Wird diese alkalische Lösung dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so findet sogleich eine Farbenänderung statt, die Flüssigkeit wird zuletzt ganz dunkel, indem die Gerbsäure zersetzt wird. In der Flüssigkeit findet sich kohlensaures Kali. Wahrscheinlich bildet sich zuerst gallussaures Kali, indem Sauerstoff absorbirt wird. Gallertartige Thonerde mit einer Auflösung von Gerbsäure geschüttelt, absorbirt dieselbe und bildet eine unlösliche Verbindung.

Die meisten schweren Metallsalze werden durch Gerbsäurelösung gefällt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Gerbsäure mit dem Metalloxyd. Zugleich verbindet sich ein anderer Theil Gerbsäure mit der abgeschiedenen Säure.

Das gerbsaure Bleioxyd besteht aus 1 At. Gerbsäure und 1 At. Bleioxyd.

Das gerbsaure Eisenoxyd ist eine Verbindung von 3 At. Gerbsäure (3 [C_{18} H_{16} O_{12}]) + 1 At. Eisenoxyd (Fe_2 O_3); hat also dieselbe Zusammensetzung wie das schwefelsaure Eisenoxyd. Durch Kochen mit Wasser wird das gerbsaure Eisenoxyd in ein Oxydulsalz verwandelt, unter Entwicklung von Kohlensäure. Das gerbsaure Eisenoxyd ist schwarz und stellt die eigentliche Tintensubstanz dar. Dieses Verhalten kann auch benutzt werden zur Entdeckung der Gerbsäure. Wasser, welches nur eine höchst unbedeutende Spur Eisenoxyd enthält, wird durch Gerbsäure noch schwarzblau gefärbt.

Das gerbsaure Antimonoxyd wird erhalten durch Fällung des Brechweinsteins mit Gerbsäure. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das gerbsaure Eisenoxyd; es ist weiss und fast ganz unlöslich; daher veranlasst auch Brechweinsteinlösung in gerbsäurehaltigen Körpern einen Niederschlag.

Eine Auflösung von thierischem Leim giebt mit Gerbsäurelösung einen in gerbsäurehaltigem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Mit den organischen Basen giebt die Gerbsäure unlösliche Verbindungen.

G a l l u s s ä u r e.

Acidum gallicum.

Wasserfrei C_7 H_6 O_5.

Krystallisirte Säure C_7 H_6 O_5 + aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 85,94. $O = 100$. 1072,50.

100 Theile C 49,89. H 3,49. O 46,62.

Pelouze analysirte die wasserfreie Säure und das Bleisalz. (Ann. de chim. et de phys. LIV. 337. Pogg. Ann. XXXVI. 40.)

Vorkommen. In den Galläpfeln findet sich ohngefähr 0,03 Gallussäure. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese Säure ursprünglich nicht in den Galläpfeln enthalten ist, sondern erst durch Zersetzung einer entsprechenden Menge Gerbsäure während des Trocknens gebildet wird.

Bildung. Wie die Gallussäure aus der Gerbsäure entsteht, ist bereits bei der Gerbsäure angegeben worden. *Pelouze* hat diese Beobachtung zuerst gemacht (l. c.).

Bereitung. Die Gallussäure wird am leichtesten nach der Vorschrift von *Braconnot* erhalten. Galläpfelpulver wird mit Wasser

befeuchtet; der erhaltene Brei wird längere Zeit dem Zutritt der Luft bei einer Temperatur von 20—25° ausgesetzt. Das verdampfte Wasser wird von Zeit zu Zeit erneuert. Der Brei wird sodann ausgepresst und der Rückstand mit kochendem Wassser ausgekocht. (Statt Galläpfel kann auch eine Abkochung derselben der Luft ausgesetzt werden.) Aus der kochenden Lösung krystallisirt beim Erkalten die Gallussäure heraus. Um sie zu reinigen, wird sie mit Wasser und Thierkohle gekocht. Dass bei diesem Prozess die Gallussäure aus dem Gerbstoff der Galläpfel entsteht, versteht sich von selbst.

Eigenschaften. Die reine Gallussäure krystallisirt in langen, seidenartigen Nadeln, welche schwach säuerlich und zusammenziehend schmecken, sich in 100 Theile kaltem und viel weniger kochendem Wasser auflösen. In Alkohol ist sie leichter, in Aether weniger löslich als in kaltem Wasser. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung wird sie leicht in Krystallen erhalten. Die Krystalle verlieren bei 120° ihr Hydratwasser.

Zersetzungen. 1) In hermetisch verschlossenen Gefässen erleidet eine Auflösung von Gallussäure keine Veränderung. In offenen Gefässen zersetzt sie sich; es bildet sich Schimmel und eine schwarze Substanz, welche *Döbereiner* Ulmin, *Berzelius* Extraktabsatz nennt. Diese Zersetzung der Gallussäure ist auch bei ihrer Darstellung zu berücksichtigen.

2) Wird die Gallussäure vorsichtig, am besten in einem Oelbade, auf 210—215° erhitzt, so zerfällt sie vollständig in Kohlensäure und Brenzgallussäure, welche in den Retortenhals sublimirt. Bei diesem Versuche darf die sublimirte Säure nicht wieder in die Retorte zurückfliessen, indem sie sonst zersetzt wird. Am besten gelingt der Versuch, wenn nur wenig Gallussäure und eine stark geneigte Retorte angewandt werden. Bei grossen Quantitäten ist es mir nie gelungen, auch bei aller Vorsicht, die Zersetzung so zu leiten, dass keine Melangallussäure und brenzliche Stoffe gebildet wurden.

1 At. Gallussäure . . $C_7 H_6 O_5$

zersetzen sich in:

1 At. Brenzgallussäure $C_6 H_6 O_3$

1 » Kohlensäure . . $C \quad O_2$

$C_7 H_6 O_5$.

Wird die Gallussäure auf 240° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure. Brenzgallussäure wird bei dieser Temperatur nicht gebildet.

2 At. Gallussäure . . .	$C_{14}\ H_{12}\ O_{10}$	
zerfallen in:		
1 At. Melangallussäure .	$C_{12}\ H_8\ O_4$	
2 » Kohlensäure . .	$C_2\ O_4$	
2 » Wasser	$H_4\ O_2$	
	$C_{14}\ H_{12}\ O_{10}$.	

3) Salpetersäure verwandelt die Gallussäure in Kleesäure.

Nehmen 1 At. Gallussäure .	$C_7\ H_6\ O_5$	auf
aus der Salpetersäure	O_{10}	
	$C_7\ H_6\ O_{15}$,	

so kann gebildet werden:

2 At. Kleesäure . .	$C_4\ O_6$
3 » Kohlensäure .	$C_3\ O_6$
3 » Wasser . . .	$H_6\ O_3$
	$C_7\ H_6\ O_{15}$.

4) Das Verhalten des Braunsteins und der Schwefelsäure ist nicht bekannt.

5) Eine Auflösung von Gallussäure schlägt das Gold und Silber aus ihren Verbindungen metallisch nieder.

6) Chlor und Brom zersetzen die Gallussäure.

7) Wird Gallussäure mit Schwefelsäure vorsichtig bis auf 140° erhitzt und die erhaltene Mischung mit Wasser vermischt, so fallen rothe glänzende Krystalle zu Boden, welche aus $C_7\ H_4\ O_4$ bestehen und Para-ellagsäure genannt werden können. (*Robiquet.* Journ. de pharm. Sept. 1836.)

8) Die Einwirkung von Kalihydrat auf Gallussäure ist nicht bekannt.

Gallussaure Salze.

Die Gallussäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze, welche, so lange sie vor Sauerstoff geschützt sind, farblos bleiben. Die sauren Salze sind beständig, sie lösen sich in Wasser ohne eine Veränderung zu erleiden. Die neutralen hingegen zersetzen sich bei Zutritt der Luft sehr schnell, besonders wenn Kali im Ueberschuss vorhanden ist. Die klare Lösung färbt sich sehr schnell roth und dann dunkel. Es entsteht kohlensaures Kali auf Kosten des Kohlenstoffs der Gallussäure. Wird die gefärbte Auflösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so löst sich in demselben die färbende Substanz auf. Die Zersetzung der Gallussäure geht so lange von Statten, bis das Kali in kohlensaures Salz verwandelt ist. Was für Verbindungen nach und nach aus der zersetzten Gallussäure entstehen, ist nicht

bekannt. Zuletzt bleibt dieselbe Substanz, welche auch von der Gerbsäure unter gleichen Umständen erhalten wird. Es ist nicht untersucht, ob fortwährend Sauerstoff absorbirt wird. In diesem Falle könnte das kohlensaure Kali auf Kosten des Kohlenstoffs der Gallussäure und des Sauerstoffs der Luft gebildet werden. Zuletzt könnte eine neue Säure entstehen, welche sich zur Gallussäure verhielte, wie die Gallussäure zur Gerbsäure, oder die Japonsäure zur Catechusäure.

Wird gallussaures Ammoniak mit Sauerstoff in Berührung gelassen, so absorbiren 100 Theile Gallussäure 29 Theile Sauerstoff. Ob dabei Humussäure und Ameisensäure gebildet werden, ist nicht untersucht. Man könnte dann annehmen:

2 At. Gallussäure . .	$C_{14}\ H_{12}\ O_{10}$
absorbiren	O_6
	$C_{14}\ H_{12}\ O_{16}$

und bilden:

3 At. Ameisensäure .	$C_6\ H_6\ O_9$
1 » Humussäure . .	$C_6\ H_6\ O_3$
2 » Kohlensäure . .	$C_2\ O_4$
	$C_{14}\ H_{12}\ O_{16}$.

Mit Baryt-Strontian- und Kalkwasser giebt die Gallussäure weisse Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuss der Säure auflösen und in glänzenden, prismatischen, an der Luft unveränderlichen Nadeln anschiessen. Diese Salze nehmen mannigfache Farben an, vom Grün bis zum Roth, und zersetzen sich bei Zutritt der Luft und Ueberschuss der Basis.

Mit den schweren Metalloxyden giebt die Gallussäure grösstentheils unlösliche Verbindungen. Diese können erhalten werden durch Fällung eines aufgelösten Metallsalzes durch eine Lösung von Gallussäure.

Essigsaures und salpetersaures Bleioxyd erzeugen in einer Lösung von Gallussäure einen weissen Niederschlag, der seine Farbe an der Luft nicht verändert.

Schwefelsaures Eisenoxyd wird durch Gallussäure schwarzblau niedergeschlagen. Das gallussaure Eisenoxyd ist aber viel löslicher als das gerbsaure. Der Niederschlag löst sich in der Kälte langsam in der Flüssigkeit, in der er sich gebildet hat, und diese entfärbt sich nach einigen Tagen fast vollständig, indem das Oxyd durch einen Theil der Säure in Oxydul verwandelt wird. Wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so erfolgt diese Reduction in einigen Minuten unter Entwicklung von Kohlensäure.

Unterscheidung der Gallussäure von der Gerbsäure.

1) Die Gallussäure ist in Wasser weniger löslich.

2) Gallussäure schlägt Leimlösung nicht nieder.

3) Sie fällt nicht die organischen Basen.

4) Die thierische enthaarte Haut verbindet sich nicht mit der Gallussäure.

Da die Gerbsäure unter den oben genannten Bedingungen in Gallussäure übergeht, so ergiebt sich, dass in allen Fällen, in denen die Gerbsäure ihre Wirkung zeigen soll, so namentlich beim Gerben, die Luft abgehalten werden muss.

Ellagsäure.

Acidum ellagicum.

Wasserfrei $C_7 H_4 O_4$.
Ellagsäurehydrat $C_7 H_4 O_4 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 78,84. $O = 100$. 960,004.
100 Theile C 54,46. H 2,54. O 43,00.

Analysirt wurde die Ellagsäure von *Pelouze.* (Ann. de chim. LIV. l. c. Pogg. Ann. XXXVI. 45.)

Von *Chevreul* zuerst beobachtet.

Vorkommen. Nicht bekannt. Nach *Grisenow* in der Wurzel von Tormentella erecta?

Bildung. Die Ellagsäure entsteht gleichzeitig mit der Gallussäure, wenn Galläpfelabsud an der Luft stehen gelassen wird.

Darstellung. Die Ellagsäure wird gewonnen, wenn ein Galläpfelaufguss so lange an der Luft stehen gelassen, bis die Bildung der Gallussäure beendigt ist. Das Gemenge wird mit siedendem Wasser, in welchem sich die Gallussäure auflöst, ausgewaschen. Der Rückstand wird mit verdünntem Kali behandelt, welches die Ellagsäure löst, und aus der Kalilösung die Ellagsäure durch eine Säure gefällt.

Eigenschaften. Die Ellagsäure ist in Wasser fast unlöslich. Sie ist eine sehr schwache Säure und scheidet die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen.

Die Krystalle verlieren bei 120° ihr Hydratwasser.

Die ellagsauren Salze sind in Wasser unlöslich und besitzen eine gelbe Farbe.

Para-ellagsäure.

Acidum paraellagicum.

Wasserfrei $C_7 H_4 O_4$.
Hydrat $C_7 H_4 O_4 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 78,84. $O = 100$. 960,004.
100 Theile C 54,46. H 2,54. O 43,00.

Von *Robiquet* entdeckt und analysirt. (Journ. de Pharm. Sept. 1836.)

Vorkommen. Nicht bekannt.

Bildung. Bei der Behandlung der Gallussäure bei 140° mit Schwefelsäure. Die Schwefelsäure entzieht der Gallussäure 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff.

Darstellung. Wird die Lösung der Gallussäure in reiner Schwefelsäure mit Wasser vermischt, so fällt die Para-ellagsäure nieder. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen. Ihr Gewicht beträgt über die Hälfte der angewandten Gallussäure.

Eigenschaften. Die Para-ellagsäure stellt glänzende Krystalle dar, von rothbrauner, fast glänzend scharlachrother Farbe. Bei 120° verliert sie 1 At. Wasser. Sie ist ohngefähr in 3000 Theilen Wasser löslich.

Zersetzungen. Ueber blossem Feuer erhitzt, zersetzen sich die Krystalle nur schwierig, verkohlen sich jedoch zuletzt und bedecken sich mit kleinen prismatischen Krystallen von zinnoberrother Farbe.

Die Para-ellagsäure löst sich in reinem Kali und bringt den alkalischen Geschmack zum Verschwinden. Nach einiger Zeit setzen sich rothe, sehr leicht lösliche Krystalle ab, welche para-ellagsaures Kali zu sein scheinen.

Unterscheidung der Ellagsäure und Para-ellagsäure.

Diese beiden Säuren haben ganz gleiche Zusammensetzung und mehrere gemeinsame Eigenschaften, wie z. B. die Schwerlöslichkeit im Wasser. Sie unterscheiden sich aber 1) durch die Farbe und 2) durch das Verhalten zum Kali.

Durch Behandlung der Ellagsäure mit Schwefelsäure konnte keine Para-ellagsäure erhalten werden. *Robiquet* macht aufmerksam, dass die Schwefelsäure der Gallussäure nicht das Hydratwasser entziehe, dagegen aus den Bestandtheilen der Gallussäure Wasser bilde. Der Einwurf, die Para-ellagsäure nehme das Hydratwasser aus dem Verdünnungswasser auf, widerlegt er durch den Umstand, dass auch Alkohol dieselbe Säure, welche beim Trocknen 1 At. Wasser verliere, niederschlage.

Vergleichung der Ellagsäure und Para-ellagsäure mit der Gallussäure.

Ellagsäurehydrat und Para-ellagsäurehydrat haben dieselbe Zusammensetzung wie wasserfreie Gallussäure. *Berzelius* vergleicht die Gallussäure und Ellagsäure mit wasserhaltiger Cyansäure und Cyanursäure.

Brenzgallussäure.

Acidum pyrogallicum. Pyrogallussäure.

Wasserfrei $C_6\ H_6\ O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 63,79. $O = 100$. 796,06.
100 Theile C 57,61. H 4,70. O 37,69.

Die Brenzgallussäure wurde von *Pelouze* und *Berzelius* untersucht. (Pogg. Ann. XXXVI. 47.)

Schon *Braconnot* behauptete, der früheren Ansicht entgegen, dass die gewöhnliche Gallussäure und die sublimirte 2 verschiedene Säuren seien.

Vorkommen. Brenzgallussäure wird nicht in der Natur angetroffen.

Bildung. Auf die angegebene Weise aus der Gallussäure.

Eigenschaften. Die durch Sublimation gewonnene Brenzgallussäure stellt schneeweisse Blättchen oder Spiesschen dar, die in Wasser ungemein leicht löslich sind und sich auch in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung röthet sehr schwach Lakmus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 115°, der Siedpunkt bei 210°. Ihr Dampf ist farblos und riecht sehr wenig stechend.

Zersetzungen. 1) Die wässrige farblose Lösung zersetzt sich an der Luft.

2) Rasch auf 250° erhitzt, zerfällt sie in Melangallussäure und Wasser.

	2 At. Brenzgallussäure .	$C_{12}\ H_{12}\ O_6$
bilden:		
	1 At. Melangallussäure .	$C_{12}\ H_8\ O_4$
	2 » Wasser	$H_4\ O_2$
		$C_{12}\ H_{12}\ O_6$.

3) Salpetersäure verwandelt sie in Kleesäure, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser.

Nehmen 1 At. Brenzgallussäure .	$C_6\ H_6\ O_3$ auf
aus der Salpetersäure . .	O_{11}
	$C_6\ H_6\ O_{14}$,

so können sich bilden:

1 At. Kleesäure .	C_2	O_3
4 » Kohlensäure .	C_4	O_8
3 » Wasser . .		$H_6\ O_3$
		$C_6\ H_6\ O_{14}$.

4) Sie reducirt Gold- und Silbersalze augenblicklich, ohne Entwicklung von *Kohlensäure.*

5) Wird in die Lösung der Brenzgallussäure eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gebracht, so wird das Oxyd augenblicklich zu Oxydul reducirt, ohne Entwicklung von Kohlensäure. Die schwarze Flüssigkeit nimmt eine schöne rothe Farbe an. Wird zu diesem Versuche statt reiner Brenzgallussäure ein brenzgallussaures Salz genommen, so erhält man eine intensiv blaue Flüssigkeit und einen ebenso gefärbten Niederschlag.

Brenzgallussaure Salze.

Die brenzgallussauren Salze sind noch wenig untersucht. Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie in Wasser sehr leicht lösliche Salze, von denen das Kalisalz in sehr weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Bei Ueberschuss der Basis und Zutritt der Luft findet eine ähnliche Zersetzung statt wie bei den gallussauren Alkalien. Baryt- und Strontianwasser trüben die Lösung von Brenzgallussäure nicht. Wird brenzgallussaures Ammoniak mit der Luft in Berührung gelassen, so absorbiren 100 Theile 39 Theile Sauerstoffgas. Ob dabei Humussäure gebildet wird, ist nicht untersucht. Wie bei der Gallussäure könnte angenommen werden:

2 At. Brenzgallussäure	$C_{12}\ H_{12}\ O_6$
absorbiren	O_6
	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$

und bilden:

3 At. Ameisensäure .	C_6	H_6	O_9
1 » Humussäure . .	C_6	H_6	O_3
	C_{12}	H_{12}	O_{12}.

(Man vergl. Zucker.)

Unterscheidung von der Gallussäure.

Die Brenzgallussäure giebt nicht allein mit den Eisenoxydsalzen, sondern auch mit den Eisenoxydulsalzen eine schwarze Färbung und einen schwarzen Niederschlag.

Betrachtungen über die Natur der Brenzgallussäure.

Es ist eine beachtungswerthe Erscheinung, dass die Brenzgallussäure die Gold-, Silber-, Quecksilber- und Eisenoxydsalze

reducirt ohne Entwicklung von Kohlensäure. Die Reduction kann daher erfolgen entweder, indem Brenzgallussäure sich im Ganzen oxydirt, wo sich dann eine Säure bilden muss, welche 1 At. Sauerstoff mehr enthält als die Brenzgallussäure, oder durch Oxydation von 2 At. Wasserstoff der Säure. Es könnte daher auch die Brenzgallussäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden. Diese Ansicht hat bereits schon *Döbereiner* im Jahr 1822 ausgesprochen (Gilberts Ann. LXXII. 203.). Die brenzgallussauren Salze würden dann aus dem Radical der Säure und Metall bestehen, was aber durch die Analyse der wasserfreien Brenzgallussäure und des brenzgallussauren Bleioxyds nicht bestätigt wird, indem in beiden dieselben Verhältnisse gefunden worden. Ist die Brenzgallussäure eine Wasserstoffsäure, so wird sie im geschmolzenen Zustande mit Kalium zusammengebracht Wasserstoffgas entwicklen, unter gleichzeitiger Bildung einer aus Kalium und dem Radical der Säure bestehenden Verbindung.

Melangallussäure.

Acidum melangallicum (von μελας, schwarz). *Metagallussäure.*

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{12} H_6 O_3$.

Hydrat $C_{12} H_6 O_3 + aq$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 100,44. $O = 100$. 1254,69.

100 Theile C 73,10. H 2,98. O 23,92.

Von *Pelouze* entdeckt. Er untersuchte die wasserhaltige Säure und das Silbersalz (Pogg. Ann. l. c.)

Vorkommen. Die Melangallussäure ist noch nicht in der Natur gefunden worden.

Bildung. Die Entstehung dieser Säure aus Gerb-, Gallus- und Brenzgallussäure ist bei den genannten Säuren angegeben worden.

Darstellung. Die Melangallussäure bleibt bei den angeführten Zersetzungen der Gerbsäure etc. in dem Destillationsgefässe als eine schwarze, sehr glänzende und geschmacklose Masse zurück.. Um sie rein zu erhalten, wird diese Masse in Kalilauge gelöst und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt.

Eigenschaften. Sie gleicht einer glänzenden Kohle, ist ohne Geruch und Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Für sich auf 120° erhitzt, verliert sie kein Wasser, bei der Verbindung mit Salzbasen tritt 1 At. Wasser aus.

Zersetzungen. 1) Wird die Melangallussäure über 240° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure, Brandöle etc.

2) Die Einwirkung der Salpetersäure, des Chlor, concentrirter Säuren etc. ist nicht untersucht.

Melangallussaure Salze.

Mit Kali, Natron, Ammoniak und Beryllerde giebt die Melangallussäure lösliche Salze von schwarzer Farbe, welche nicht krystallisiren.

Melangallussaures Kali, erhalten durch Sieden einer Kalilösung mit einem Ueberschuss von Melangallussäure, reagirt neutral und bildet mit den Salzen von Blei, Eisen, Kupfer, Bittererde, Zink, Silber, Kalk, Baryt und Strontian schwarze Niederschläge.

Uebersicht über die Eichengerbsäure, Gallussäure, Ellagsäure, Brenz- und Melangallussäure, nach *Pelouze.*

Gerbsäure.		*Melangallussäure.*		*Kohlensäure.*		*Wasser.*
$C_{54}\,H_{48}\,O_{36}$	=	$C_{48}\,H_{32}\,O_{16}$	+	$C_6\,O_{12}$	+	$H_{16}\,O_8$.
Brenzgallussäure.		*Melangallussäure.*				
$C_{12}\,H_{12}\,O_6$	=	$C_{12}\,H_8\,O_4$			+	$H_4\,O_2$.
Gallussäure.		*Brenzgallussäure.*				
$C_7\,H_6\,O_5$	=	$C_6\,H_6\,O_3$	+	$C\,O_2$.		
Gallussäure.		*Melangallussäure.*				
$C_7\,H_6\,O_3$	=	$C_6\,H_6\,O_2$	+	$C\,O_2$	+	$H\,O$.

Um die hier vorkommenden Relationen mit einem Blick zu übersehen, hat *Poggendorff* folgende Zusammenstellung gegeben (Pogg. Ann. XXXVI. 52.):

Gerbsäure	$= C_{18}\,H_{16}\,O_{12}$	$= \alpha$.
Gallussäure, trocken	$= C_7\,H_6\,O_5$	$= \beta$.
» krystallisirt	$= C_7\,H_8\,O_6$	$= \beta'$.
Ellagsäure	$= C_7\,H_4\,O_4$	$= \gamma$.
(Paraellagsäure)	$= C_7\,H_4\,O_4$	$= \gamma'$.
Brenzgallussäure	$= C_6\,H_6\,O_3$	$= \delta$.
Melangallussäure	$= C_{12}\,H_8\,O_4$	$= \varepsilon$.
Kohlensäure	$= C\,O_2$	$= x$.
Wasser	$= H_2\,O$	$= \omega$.

Dann hat man:

$$a + 8O - 4x = 2\beta'.$$

$$3a + 6x - 8\omega = 4\varepsilon.$$

$$\beta - \omega = \gamma\ (\gamma').$$

$$\beta - x = \delta.$$

$$\beta - x - \omega = \tfrac{1}{2}\varepsilon.$$

und daraus:

$$\gamma - x = \tfrac{1}{2}\varepsilon;\ 8\beta - 2x = 3a.$$

Robiquet hält die Erscheinungen, nach welchen aus Gerbsäure Gallussäure und aus denselben Brenz- und Melangallussäure gebildet werden, nicht so einfach als *Pelouze* gefunden haben will, und ist geneigt anzunehmen, dass der Gerbstoff keine einfache organische Verbindung sei, da sie ohnehin nicht krystallisiren könne. Auch hat *Robiquet* gefunden, dass die Gallussäure, selbst bei abgehaltener Luft, aus dem Gerbstoff entstehe; ausserdem sollen auch manche Pflanzenstoffe, welche nur wenig Gerbstoff enthalten, viele Gallussäure liefern. Wenn nun auf der einen Seite nicht gezweifelt werden kann, dass Gerbsäure, wie *Pelouze* angiebt, unter Zutritt von Sauerstoff in Gallussäure sich umwandelt, so scheint auf der andern Seite bei abgehaltener Luft durch Zersetzung von Stoffen, welche mit der Gallussäure vereinigt sind, dieselbe abgeschieden zu werden. *Robiquet* glaubt daher, dass in der Gerbsäure die Gallussäure schon vorhanden sei, und giebt folgende Relationen:

3 At. Gerbsäure . . .	$C_{54}\,H_{48}\,O_{36}$

können bestehen aus:

6 At. Gallussäure . . .	$C_{42}\,H_{36}\,O_{30}$
2 » Brenzgallussäure .	$C_{12}\,H_{12}\,O_{6}$
	$C_{54}\,H_{48}\,O_{36}$,

oder:

1 At. Gerbsäure . . .	$C_{18}\,H_{16}\,O_{12}$
1 » Wasser	$H_{2}\,O$
	$C_{18}\,H_{18}\,O_{13}$

können bestehen aus:

2 At. Gallussäure . . .	$C_{14}\,H_{12}\,O_{10}$
1 » Essigsäure . . .	$C_{4}\,H_{6}\,O_{3}$
	$C_{18}\,H_{18}\,O_{13}$,

oder nach der Formel von *Pelouze*:

1 At. Gerbsäure . . .	$C_{18}\,H_{18}\,O_{12}$

kann bestehen aus:

2 At. Gallussäure . . .	$C_{14}\,H_{12}\,O_{10}$
1 » Kohlenwasserstoff .	$C_{4}\,H_{2}$
2 » Wasser	$H_{4}\,O_{2}$
	$C_{18}\,H_{18}\,O_{12}$.

Dass die Zersetzung in der Hitze nicht so einfach erfolgt als *Pelouze* angiebt, kann ich durch eigne Versuche bestätigen (*Robiquet*. Ann. de chim. et de phys. LXIV. 386.).

Catechugerbsäure.

Acidum tanningicum. Tanningensäure. Catechugerbstoff.

Wasserfrei $C_{18} H_{16} O_8$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 182,16. $O = 100$. 2275,66.

100 Theile. C 60,44. H 4,34. O 35,22.

Die Catechugerbsäure wurde von *Pelouze* analysirt.

Vorkommen. Im Catechu oder in der Terra japonica, ein in Ostindien bereitetes Extract aus Mimosa Catechu.

Bildung. Nicht bekannt.

Darstellung. Catechugerbsäure wird mit wasserhaltigem Aether aus dem Catechu ausgezogen, wie die Eichengerbsäure aus den Galläpfeln. Während aber bei Darstellung der Eichengerbsäure eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit erhalten wird, wird bei Bereitung der Catechugerbsäure nur eine Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Abdampfen unter der Luftpumpe die reine Catechugerbsäure hinterlässt.

Eigenschaften. Die Catechugerbsäure ist schwach gelblich gefärbt, schmeckt rein zusammenziehend und verhält sich im Allgemeinen wie Eichengerbsäure.

Zersetzungen. Eine verdünnte wässrige Lösung der Luft ausgesetzt, färbt sich nach einiger Zeit dunkelroth. Wird diese rothe Flüssigkeit in offener Luft abgedampft, so bleibt eine durchsichtige, gesprungene, dunkelrothe Substanz, welche sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Der unaufgelöst gebliebene Theil gleicht ganz der Substanz, welche beim Catechu nach der Behandlung mit Aether zurückbleibt. Da nun in diesem Rückstand sehr viele Catechusäure enthalten ist, so lässt sich vermuthen, dass die Catechusäure aus der Catechugerbsäure auf ähnliche Weise entstehe, wie die Gallussäure aus der Eichengerbsäure, obgleich einige Untersuchungen, welche *Svanberg* (Pogg. Ann. XXXIX. 162.) angestellt hat, kein günstiges Resultat in dieser Beziehung gegeben haben.

Nehmen 1 At. Catechugerbsäure	$C_{18} H_{16} O_8$ auf
aus der Luft	O_6
	$C_{18} H_{16} O_{14}$,

so können entstehen:

1 At. Catechusäure . .	$C_{15} H_{10} O_5$
3 » Kohlensäure . .	$C_3 \quad O_6$
3 » Wasser	$H_6 O_3$
	$C_{18} H_{16} O_{14}$.

Die übrigen Zersetzungen, so das Verhalten bei der trocknen Destillation etc. sind nicht bekannt.

Verbindungen der Catechugerbsäure.

Mit den Säuren.

Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit Säuren werden erhalten, wenn sehr concentrirte Lösungen beider Körper mit einander vermischt werden. Eine verdünnte Lösung der Gerbsäure giebt weder mit Schwefelsäure noch Salzsäure einen Niederschlag.

Mit den Basen.

Mit den Salzbasen bildet die Catechugerbsäure Salze. Mit Kali giebt sie ein neutrales lösliches Salz, welches nach dem Eintrocknen als ein braunes durchscheinendes Extract zurückbleibt. Dieses Salz wird bei Ueberschuss von Kali sehr leicht zersetzt. Zu den Erden und schweren Metalloxyden verhält sie sich wie die Eichengerbsäure. Sie giebt jedoch mit den Eisenoxydsalzen einen graugrünen und mit Brechweinsteinlösung keinen Niederschlag.

Unterscheidung der Catechugerbsäure von der Eichengerbsäure.

Beide Säuren unterscheiden sich hinlänglich durch ihr Verhalten zum Eisenoxyd und Brechweinstein.

Vergleichung mit der Eichengerbsäure.

Beide Säuren können als 2 Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals betrachtet werden.

$C_{18} H_{16} + O_8$ = Catechugerbsäure.
$C_{18} H_{16} + O_{12}$ = Eichengerbsäure.

Catechusäure.

Acidum catechucicum. Tanningensäure. (Büchner.)

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{15} H_{10} O_5$.
Hydrat $C_{15} H_{10} O_5$ + aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 146,80. $O = 100$. 1708,922.
100 Theile C 62,53. H 4,72. O 32,75.

Svanberg analysirte das catechusaure Bleioxyd und die reine Catechusäure. (Pogg. Ann. XXXIX. 167.)

Von *Büchner* zuerst rein dargestellt. (Dessen Schrift: Entdeckungen über die Gerbsäure. Frankfurt 1833. 80.) Ausser *Büchner* beschäftigte sich noch *Dahlström* (Berz. Jahrb. XIV. 235.) und *Svanberg* (l. c.) mit der genannten Säure.

Vorkommen. Im Catechu.

Bildung. Aus der Catechugerbsäure durch Einfluss von Sauerstoffgas?

Darstellung. Die Catechusäure wird aus dem Catechu gewonnen, nachdem zuvor die Catechugerbsäure mit Aether oder mit kaltem Wasser ausgezogen wurde. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, dann filtrirt und das heisse Filtrat so lange mit Bleizuckerlösung vermischt, als der Niederschlag noch gefärbt erscheint. Die Flüssigkeit wird noch heiss vom Niederschlag abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung die Catechusäure gefällt. Das catechusaure Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und aus dem gebildeten Niederschlag die abgeschiedene Catechusäure mit heissem Wasser, dessen Temperatur nicht 90° übersteigt, ausgezogen. Das Schwefelblei hält den Farbstoff zurück. Beim Erkalten des Wassers setzt sich die Catechusäure in vollkommen weissem Zustand ab. Sie muss schnell getrocknet werden, weil sie sich sonst zu zersetzen beginnt.

Eigenschaften. Eine weisse, glänzende, nicht krystallinische Masse. Geruch- und geschmacklos. Sie schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit. Sie röthet feuchtes Lakmuspapier. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Nach *Büchner* lösen 16000 Theile nur 1 Theil, dagegen ist sie in 3—4 Theile kochendem Wasser löslich. Eine kochende Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie löst sich in 6—8 Theile kaltem und 3—4 Theile kochendem Weingeist. Auch in Aether ist sie löslich.

Zersetzungen. 1) Die Catechusäure besitzt im feuchten Zustande eine grosse Neigung, sich zu zersetzen. Eine wässrige Lösung, der Luft ausgesetzt, wird zuerst roth und zuletzt braun. Wird die Lösung abgedampft, so trocknet sie zu einer rothen, zersprungenen, extractartigen Masse ein, welche sich mit Leichtigkeit in Wasser löst. Die Eigenschaften dieser Substanz sind nicht bekannt. Rubinsäure wird dabei nicht gebildet.

2) Der trocknen Destillation unterworfen, wird sie zerlegt und giebt gegen das Ende ein Sublimat in Krystallen, welches noch nicht untersucht ist.

3) Catechusäure geht, mit sehr schwachem Königswasser behandelt, in ein rostgelbes Pulver über, dessen Eigenschaften nicht bekannt sind.

4) Chlorgoldkalium wird in der Wärme durch Catechusäure reducirt. Chlorplatinkalium wird in der Kälte nicht reducirt, aber in der Wärme fällt metallisches Platin nieder. Zugleich bildet sich aus der zersetzten Catechusäure Japonsäure.

5) Die übrigen Zersetzungen sind nicht bekannt.

Catechusaure Salze.

Die Catechusäure ist eine sehr schwache Säure. Sie treibt aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure nicht aus, wenn sie auch

damit gekocht wird. Wird Catechusäure in kohlensaurem Kali gelöst, so geht nicht eher die Kohlensäure fort, als bis man die Säure in so grosser Menge anwendet, dass beim Erkalten ein Theil derselben heraus krystallisirt. Dieser Versuch muss bei abgehaltener Luft, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, vorgenommen werden.

Wird eine Auflösung von Catechusäure in kohlensaurem Kali ohne Hülfe der Wärme freiwillig eingedampft, so bleibt ein Gemenge von rubinsaurem Kali und kohlensaurem Kali.

Wird trockne Catechusäure in eine mit Ammoniak gefüllte Glocke gebracht, so wird das Gas absorbirt, und die Säure geht mit demselben eine Verbindung ein. Das catechusaure Ammoniak hat jedoch so wenig Bestand, dass der ganze Alkaligehalt entweicht, wenn die Verbindung erwärmt wird. Hat die Säure das Ammoniak im luftleeren Raume wieder verloren, so löst sie sich sogleich darauf noch in kaltem Wasser; allein einige Augenblicke hernach geht sie in ihren frühern Zustand über, und fällt in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden.

Wird Catechusäure mit ätzenden Alkalien unter Zutritt der Luft behandelt, so verändert die Lösung ihre Farbe, wird anfangs rosenroth, dann hochroth, dunkelroth und zuletzt schwarz. Bei dieser Umwandlung der Farbe wird Sauerstoffgas absorbirt und kohlensaures und japonsaures Kali gebildet.

1 At. Catechusäure . . .	$C_{15}\,H_{10}\,O_5$
absorbiren aus der Luft .	O_6
	$C_{15}\,H_{10}\,O_{11}$.

Hieraus entstehen:

1 At. Japonsäurehydrat .	$C_{12}\,H_{10}\,O_5$
3 » Kohlensäure . . .	$C_3\,O_6$
	$C_{15}\,H_6\,O_{11}$.

Die Japonsäure entsteht folglich auf ähnliche Weise aus der Catechusäure, wie die Gallussäure aus der Eichengerbsäure, und namentlich wird die ganze Menge des absorbirten Sauerstoffs zur Bildung der Kohlensäure verwendet. Essigsaurer Kalk wird durch eine Lösung von Catechusäure weiss niedergeschlagen. Ebenso auch essigsaures Bleioxyd.

Essigsaurer Baryt wird weder von der freien, noch von der mit Ammoniak gesättigten Säure gefällt. Essigsaures Kupferoxyd nimmt eine braune Farbe an. Catechusäure fällt die Leimlösung nicht.

Rubinsäure.

Acidum rubinicum.

In Verbindung mit Salzbasen $C_{18} H_{12} O_9$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 188,16. $O = 100$. 2350,75.
100 Theile C 58,53. H 3,19. O 38,28.

Von *Svanberg* entdeckt. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse des Silbersalzes gefunden. (Pogg. Ann. XXXIX. 172.)

Vorkommen. Nicht bekannt.

Bildung. Die Bildung der Rubinsäure aus der Catechusäure ist bei derselben angegeben worden.

Darstellung. Die Auflösung der Catechusäure in kohlensaurem Kali wird, nachdem sie einige Zeit an der Luft gestanden, entweder freiwillig oder im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure abgedunstet. Die getrocknete Masse wird möglichst fein gepulvert und einige Zeit mit kaltem Wasser stehen gelassen. Das Gelöste, vom Ungelösten abfiltrirt, wird mit Essigsäure versetzt, um die Kohlensäure des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalis auszutreiben. Die genau gesättigte Lösung wird schnell mit Weingeist vermischt und dabei die Luft so viel als möglich abgehalten, weil sonst Japonsäure gebildet wird. Der Niederschlag, welcher entsteht, ist rubinsaures Kali.

Eigenschaften. Die Rubinsäure ist nicht in reinem Zustande bekannt. Wird eine Lösung von rubinsaurem Kali durch Salzsäure gefällt und die abgeschiedene Säure nach dem Trocknen analysirt, so ergiebt sich die Zusammensetzung der Japonsäure.

1 At. Rubinsäure	$C_{18} H_{12} O_9$
nehmen auf	O_9
	$C_{18} H_{12} O_{18}$.

Es entstehen:

1 At. Japonsäurehydrat .	$C_{12} H_{12} O_6$
6 » Kohlensäure . . .	$C_6 \quad O_{12}$
	$C_{18} H_{12} O_{18}$.

Das rubinsaure Kali fällt die Erd- und Metallsalze mit rother Farbe. Die Niederschläge lösen sich etwas beim Auswaschen, wenn sie von dem hinzugesetzten Erd- oder Metallsalz grösstentheils entfernt worden sind.

Japonsäure.

Acidum japonicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{12} H_4 O_4$.
Hydrat $C_{12} H_4 O_4 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 107,56. $O = 100$. 1367,16.
100 Theile C 61,99. H 4,22. O 33,79.

Svanberg analysirte das Silbersalz und die reine Säure. (Pogg. Ann. XXXIX. 170.)

Von *Svanberg* entdeckt und untersucht. (l. c.)

Vorkommen. Natürliches Vorkommen ist nicht bekannt.

Bildung. Die Entstehung der Japonsäure aus der Catechusäure und Rubinsäure ist bereits angegeben worden.

Darstellung. Catechusäure wird in einem Ueberschuss von wässrigem Kali gelöst und die Lösung mehrere Tage in der Wärme und bei Luftzutritt stehen gelassen; die alkalische Flüssigkeit wird hierauf mit Essigsäure im Ueberschuss behandelt und dann fast zur Trockne abgedunstet. Der trockne Rückstand wird mit Weingeist übergossen, welcher das essigsaure Kali auflöst und das japonsaure Kali ungelöst zurücklässt, welches mit Weingeist einigemal ausgewaschen wird.

Um die Säure aus dem japonsauren Kalisalz zu erhalten, wird es in Wasser gelöst und mit Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss versetzt, wodurch die Säure ausgeschieden wird, weil sie in Wasser nur unbedeutend löslich ist. Ist Salzsäure im Ueberschuss vorhanden, so bleibt Japonsäure gelöst.

Eigenschaften. Die Japonsäure ist schwarz und nur wenig in kaltem Wasser löslich. Heisses Wasser nimmt mehr auf. Beim Erkalten scheidet sich die Japonsäure in schwarzen Körnern aus. Die Auflösung röthet Lakmus. In Weingeist ist die Japonsäure unlöslich.

Zersetzungen der Japonsäure sind nicht bekannt.

Japonsaure Salze.

Die Salze der Japonsäure krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten und gestaltlosen Massen ein. Das neutrale Kalisalz wird erhalten, wenn das saure in sehr concentrirtem Zustande mit ätzendem Kali gekocht und das überschüssige Kali durch Weingeist ausgezogen wird. Essigsäure schlägt die Japonsäure nicht aus dieser Verbindung nieder; wird aber das neutrale Kalisalz mit überschüssiger Essigsäure abgedampft, so verwandelt es sich in das saure.

Das japonsaure Kali giebt schwarze, voluminöse, in verdünnter und kalter Salpetersäure nicht lösliche, Niederschläge mit Chlorbarium, Chlorcalcium, Chloraluminium, Chlorberyllium und Chloryttrium. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt es einen tief dunkelgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag.

Svanberg betrachtet folgende Säuren als verschiedene Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals:

Wasserfreie Catechusäure	.	5 $(C_3H_2)O_5$.
» Japonsäure	. .	4 $(C_3H_2)O_4$.
Melangallussäure		2 $(C_3H_2)O_2$.
Rubinsäure		6 $(C_3H_2)O_9$.
Metamekonsäure		4 $(C_3H_2)O_{10}$.

Chinagerbsäure.

Acidum cinchotannicum. Chinagerbstoff.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Vorkommen. In der Rinde der verschiedenen Arten Cinchona in Verbindung mit Chinin und Cinchonin.

Bildung. Die Chinagerbsäure kann nicht künstlich dargestellt werden.

Darstellung. Chinarinde wird mit Salzsäure-haltigem Wasser ausgezogen und der erhaltene Auszug mit Bittererdehydrat gekocht. Der erhaltene Niederschlag, welcher aus überschüssiger Bittererde, Chinagerbsäure und den Salzbasen, welche in der Chinarinde vorkommen, besteht, wird in Essigsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung durch essigsaures Bleioxyd die Gerbsäure gefällt. Das niedergefallene gerbsaure Bleioxyd wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Auflösung von Gerbsäure wird unter der Luftpumpe zur Trockne verdunstet. Die gelbgefärbte trockne Masse wird in Aether gelöst, und durch Verdunsten der ätherischen Lösung die vollkommen reine Chinagerbsäure gewonnen.

Aus der Chinarinde kann der Chinagerbstoff durch Aether nicht ausgezogen werden.

Eigenschaften. Die Chinagerbsäure besitzt eine schwach gelbliche Farbe und ist leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Sie schmeckt rein zusammenziehend ohne die geringste Spur von Bitterkeit.

Zersetzungen. 1) Die Lösung der Chinagerbsäure in Wasser ist schwach gelblich gefärbt. Wird dieselbe mit der Luft in Berührung gelassen, so schlägt sich unter Absorption von Sauerstoffgas ein rother Körper nieder, welcher Chinaroth genannt wird. Die Erscheinungen, welche bei dieser Zersetzung der Chinagerbsäure eintreten, ob namentlich ebenso viele Kohlensäure entwickelt, als Sauerstoffgas absorbirt wird, sind nicht untersucht. Ob daher das Chinaroth sich zur Chinagerbsäure verhält, wie die Gallussäure zur Eichengerbsäure, was sehr wahrscheinlich ist, muss ferneren Untersuchungen überlassen bleiben.

2) Wird eine Auflösung von Chinagerbsäure in Wasser in der Wärme bei Zutritt der Luft abgedampft, so bleibt als Rückstand

eine rothbraune Masse, welche grösstentheils aus Chinaroth und etwas Gerbsäure besteht, welche Verbindung beim Uebergiessen mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

3) Die Zersetzungen der Chinagerbsäure durch höhere Temperatur, Salpetersäure, Chlor etc. sind nicht bekannt.

Verbindungen der Chinagerbsäure.

Mit den Säuren.

Gegen die Säuren verhält sich die Chinagerbsäure wie die Catechugerbsäure.

Mit den Basen.

Mit den Salzbasen bildet die Chinagerbsäure Salze. Dieselben werden leicht, besonders bei Ueberschuss der Basis, zersetzt unter Absorption von Sauerstoff und Bildung von kohlensauren und chinarothsauren (?) Salzen. Die Kaliverbindung ist löslich. Zu den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden verhält sich die Chinagerbsäure wie die Eichengerbsäure, und fällt namentlich Brechweinstein. Nur schlägt sie die Eisenoxydsalze nicht schwarz nieder.

Mit der thierischen Haut bildet sie Leder. Sie fällt Leimlösung.

Unterscheidung von der Eichengerbsäure.

Das Verhalten zu den Eisenoxydsalzen unterscheidet sie hinreichend von der Eichengerbsäure.

Unterscheidung von der Catechugerbsäure.

Von der Catechugerbsäure unterscheidet sie sich durch das Verhalten zum Brechweinstein.

Chinaroth.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Vorkommen. Ob in der Chinarinde schon fertig gebildetes Chinaroth vorkommt, ist nicht bekannt.

Bildung. Die Bildung des Chinaroths aus der Chinagerbsäure ist bei der letztern angegeben worden.

Eigenschaften. Das Chinaroth ist in Wasser etwas löslich. Die Auflösung hat eine blassgelbe Farbe. Von Essigsäure wird das Chinaroth, wenn es durch mehrmaliges Auflösen und Abdampfen gereinigt worden ist, mit rother Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen.

Das Verhalten in hoher Temperatur und die übrigen Zersetzungserscheinungen sind nicht untersucht.

Verbindungen des Chinaroths sind nicht bekannt.

Kinogerbsäure.

Acidum coccotanicum. Kinogerbstoff.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Vorkommen. Im Kino oder Gummi Kino, ein Extract, welches aus Coccoloba uvifera, in Jamaika wachsend, bereitet wird.

Bildung. Künstlich konnte die Kinogerbsäure nicht erhalten werden.

Darstellung. Kino wird mit Wasser ausgelaugt. Die Auflösung wird mit Schwefelsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe keine saure Reaction mehr zeigt. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung nach dem Erkalten filtrirt. Zu der Auflösung, welche eine Verbindung von Kinogerbsäure und Schwefelsäure enthält, wird so lange Barytwasser gesetzt, als noch eine saure Lösung von Chlorbaryum gefällt wird. Sodann wird filtrirt und im luftleeren Raume zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften. Die Kinogerbsäure erscheint als eine rothe, durchsichtige, gesprungene Masse. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich; aber fast ganz unlöslich in Aether. Sie besitzt einen rein zusammenziehenden Geschmack.

Zersetzungen. Wird die Auflösung der Kinogerbsäure in Wasser in offenen Gefässen abgedampft oder einige Zeit an der Luft stehen gelassen, so setzt sich ein hellrother Körper zu Boden, dessen Eigenschaften nicht bekannt sind.

Verbindungen. Die Kinogerbsäure wird in ihren Auflösungen durch Säuren niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher aus den Säuren und der Kinogerbsäure besteht, löst sich wenig in kaltem Wasser. Brechweinstein wird von der Kinogerbsäure nicht gefällt.

In der innern frischen Rinde der Tannen und Fichten ist eine Gerbsäure enthalten, welche sich durch Wasser ausziehen lässt. Durch Fällung des wässrigen Auszugs mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung des gerbsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff lässt sich die Gerbsäure rein erhalten.

Diese Gerbsäure gleicht sehr der Chinagerbsäure, fällt aber eine Lösung von Brechweinstein nicht.

Die wässrige Lösung der Luft ausgesetzt giebt einen dunkelbraunen Absatz.

Chinasäure.

Acidum cinchonicum.

In Verbindung mit Salzbasen $C_{15}\,H_9\,O_9$.
Hydrat $C_{15}\,H_{18}\,O_9 + aq.$ (?).
Atom-Gewicht $H_2 = 1.$ 172,80. $O = 100.$ 2158,830.
100 Theile C 53,109. H 5,203. O 41,688.

Analysirt wurde die Chinasäure von *Liebig* (Pogg. Ann. XXIX. 72.) und *Baup* (Ann. de chim. et de phys. LI. 56. Pogg. Ann. XXIX. 64.).

Die Eigenschaften der Chinasäure erforschte besonders *Henry* d. j. und *Plisson* (Journ. de pharm. Août 1829. 390.). Von *Vauquelin* entdeckt.

Vorkommen. In der Chinarinde und nach *Berzelius* (dessen Lehrbuch VI. 138.) im Splint der Tanne. *Berzelius* glaubt, dass diese Säure ein Bestandtheil des Splintes der meisten Baumarten sei.

Bildung. Konnte noch nicht künstlich dargestellt werden.

Darstellung. Zur Darstellung der Chinasäure giebt *Baup* folgende Vorschrift: Gelbe Chinarinde wird 2 bis 3 Tage mit kaltem Wasser macerirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und durch Kalkmilch das rohe Chinin niedergeschlagen. Es wird filtrirt und das Filtrat zur Syrupsdicke eingedampft. Der erhaltene Syrup gesteht in der Kälte nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird zwischen Papier ausgepresst, dann in Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren reiner chinasaurer Kalk gewonnen.

Zu 6,2 Theilen chinasauren Kalk wird 1 Theil mit Wasser verdünnte Schwefelsäure gesetzt, und die von schwefelsaurem Kalk getrennte Flüssigkeit zur Syrupsdicke abgedampft. Wird der Syrup einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, so krystallisirt die Chinasäure.

Eigenschaften. Die Chinasäure bildet kleine, leichte und durchsichtige Krystalle von stark saurem Geschmack ohne alle Bitterkeit. Sie ist in $2\frac{1}{2}$ Theile Wasser von $+ 9^0$ löslich. Auch in Weingeist kann sie aufgelöst werden. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,637.

Zersetzungen. 1) Die Chinasäure verändert sich nicht in trockner Luft.

2) Einer trocknen Destillation unterworfen, wird sie zersetzt; es sublimirt Brenzchinasäure, und als Rückstand bleibt eine poröse Kohle.

3) Salpetersäure verwandelt die Chinasäure zuerst in eine der Brenzchinasäure ähnliche Substanz, und später in Kleesäure.

Chinasaure Salze.

Die Chinasäure giebt mit den Salzbasen Salze, welche sich fast sämmtlich in Wasser lösen, und durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden können. Die chinasauren Salze sind in absolutem Weingeist unlöslich. Die Chinasäure bildet basische und neutrale Salze; saure Verbindungen scheinen nicht zu existiren. In den basischen Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Basis zu der der Säuren wie 2 : 9 und 4 : 9. So besteht das basisch chinasaure Kupferoxyd aus 2 At. Kupferoxyd und das basisch chinasaure Bleioxyd aus 4 At. Bleioxyd auf 1 At. Säure. In den neutralen chinasauren Salzen ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basis zu der der Säure wie 1 : 9. Sehr viele chinasaure Salze enthalten Krystallwasser, welches einige in einer Temperatur von 100° nicht vollständig verlieren. So enthält der chinasaure Kalk 12 At. Wasser; bei 100° entweichen 10 At. Das ausgetrocknete Salz enthält dann noch so viel Wasser als die krystallisirte Säure.

Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure.

Baup hat für die Zusammensetzung der Chinasäure die Formel $C_{15} H_{20} O_{10}$ aus der Untersuchung des Kalksalzes gefunden. Wird diese Zusammensetzung angenommen, so ergeben sich, namentlich für die basischen Salze, sehr unwahrscheinliche Formeln, so würde z. B. das basische Kupfersalz aus 6 At. Säure und 13 At. Basis und das basische Bleisalz aus 3 At. Säure und 16 At. Basis bestehen.

Liebig hat durch die Untersuchung des basischen Kupfersalzes und des bei 100° getrockneten und des krystallisirten Kalksalzes darzuthun gesucht, dass die richtige Formel für die Chinasäure $C_{15} H_{18} O_9$ ist, und dass das Kalksalz bei 100° noch 2 At. Wasser zurückhält, während das Kupfersalz dasselbe vollständig verliert. Nach dieser Ansicht ergeben sich die oben genannten Verhältnisse in den basischen Salzen. *Berzelius* bemerkt jedoch, dass Verhältnisse wie 2 : 9 und 4 : 9 bisher in der Chemie ohne Beispiel gewesen, und dass es interessant wäre, wenn durch die directe Analyse eines chinasauren Salzes ohne Wasser diese Zusammensetzungs-Ansicht bestätigt werden könnte. Dass in der Chinasäure sich der Wasserstoff zum Sauerstoff verhält wie im Wasser, geht aus den Untersuchungen von *Baup* und von *Liebig* hervor. Nur frägt es sich, wieviel von diesem Wasser wirkliches Wasser ist. (*Berzelius* Jahresbericht XIV. 238.)

Nach *Liebig*'s Annahme haben 3 At. Brenzweinsäure gleich viele Atome Elementarstoff als 1 At. Chinasäure.

3 At. Brenzweinsäure = 3 ($C_5 H_6 O_3$) = $C_{15} H_{18} O_9$ = 1 At. Chinasäure.

Brenzchinasäure.

Acidum pyrocinchonicum.

Zusammensetzung unbekannt.

Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. XV. 341.).

Vorkommen. Ist noch nicht in der Natur angetroffen worden.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Chinasäure.

Darstellung. Die Krystalle, welche sich bei der Destillation der Chinasäure im Retortenhalse anlegen, werden in dem übergegangenen sauren Wasser aufgelöst. Die Auflösung wird durch ein feuchtes Filtrum vom brenzlichen Oele getrennt, dann durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation abgedampft.

Eigenschaften. Die Chinasäure krystallisirt in divergirenden feinen Nadeln. Mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche Salze. Das Bleisalz und das Silbersalz sind schwer löslich und die neutralen Verbindungen des Bleioxyds und Silberoxyds werden durch Brenzchinasäure schwach gefällt. Mit den Eisenoxydulsalzen giebt sie einen schön grün gefärbten Niederschlag, der nur sehr wenig in Wasser löslich ist. Die Farbe dieser Verbindung wird schon sichtbar, wenn nur Spuren von Eisen in einer Flüssigkeit vorkommen. Eine Lösung von Brechweinstein wird von der Chinasäure nicht gefällt.

Milchsäure.

Acidum lacticum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_6 H_{10} O_5$.
Hydrat $C_6 H_{10} O_5$ + aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 81,72. O = 100. 1021.
100 Theile. C 44,90. H 6,11. O 48,99.

J. Gay-Lussac und *Pelouze* analysirten das milchsaure Zinkoxyd, das milchsaure Kupferoxyd und das Hydrat der Milchsäure. (Ann. de chim. et de phys. LII. 410. Pogg. Ann. XXIX. 103—115.) *Mitscherlich* und *Liebig* erhielten durch Analyse des milchsauren Zinkoxyds die gleichen Resultate, wie die eben genannten Chemiker. (*Berzelius.* Jahresb. 1834. 383.)

Die Milchsäure wurde von *Scheele* entdeckt, von *Mitscherlich* zuerst vollkommen rein dargestellt und von demselben und *J. Gay-Lussac* und *Pelouze* die Eigenschaften der Säure am genauesten erforscht. Auch *Braconnot*, *Berzelius* und *L. Gmelin* beschäftigten sich mit der Milchsäure.

Vorkommen. In der thierischen Milch und in den meisten festen und flüssigen Theilen im menschlichen und thierischen Organismus theils frei, theils an Kali, Kalk und Ammoniak gebunden.

Bildung. Bei der Gährung des Sauerkrauts, des Runkelrübensaftes, des wässrigen Aufgusses von Nux vomica, des Mehls und ohne Zweifel bei der freiwilligen Zersetzung vieler organischen Stoffe, welche Zucker und Stärke enthalten, entsteht, neben Essigsäure, Milchsäure.

Darstellung. Um die reine Milchsäure zu erhalten, wird zuerst milchsaures Zinkoxyd dargestellt, weil dieses Salz, wegen der Fähigkeit zu krystallisiren, leicht rein erhalten werden kann. Aus der Milch wird das milchsaure Zinkoxyd am besten nach *Mitscherlich*'s Vorschrift gewonnen (dessen Lehrbuch. 3te Aufl. I. 512.). Die Molken werden bis auf den sechsten Theil ihres Gewichtes abgedampft und filtrirt. Die vorhandene Phosphorsäure wird durch Kalk, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit die überschüssig zugesetzte Kalkerde durch Kleesäure abgeschieden. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke abgedampft und die Milchsäure durch Alkohol ausgezogen, wobei besonders der Milchzucker zurückbleibt. Die alkoholische Flüssigkeit wird abgedampft, nach Verdunstung des Weingeists mit Wasser verdünnt und die Milchsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd in milchsaures Bleioxyd verwandelt. Die filtrirte Auflösung des milchsauren Bleioxyds wird mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt und die Lösung von milchsaurem Zinkoxyd zur Krystallisation abgedampft. Durch Umkrystallisiren wird das Salz vollkommen rein gewonnen.

Zur Darstellung des milchsauren Zinkoxyds aus dem Runkelrübensaft geben *J. Gay-Lussac* und *Pelouze* folgende Vorschrift: Der Saft wird beständig in einem Trockenofen einer Temperatur von 25—30° ausgesetzt. Nach einigen Tagen zeigt sich in der ganzen Masse die unter den Namen der schleimigen Gährung bekannte stürmische Zersetzung, bei welcher ausser Kohlensäure auch Wasserstoffgas entwickelt wird. Ist die Gährung beendigt, wozu etwa 2 Monate erfordert werden, und was an dem dünnflüssigen Zustand erkannt wird, so wird dieselbe bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Die ganze Masse ist dann mit einer Menge Krystalle erfüllt, welche aus Mannazucker und Traubenzucker bestehen. Der Rückstand der Verdampfung wird mit Alkohol ausgezogen, welcher die Milchsäure auflöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und der Rüchstand mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, nach der Sättigung filtrirt und durch mehrmaliges Krystallisiren, durch Kochen mit

thierischer Kohle und durch das Auskochen des milchsauren Zinkoxyds mit Alkohol das reine milchsaure Zinkoxyd gewonnen.

Die reinen Krystalle des milchsauren Zinkoxyds werden in Wasser gelöst und das Zinkoxyd durch Barytwasser gefällt. Der milchsaure Baryt wird sodann durch Schwefelsäure zerlegt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat abgedampft. Der Rückstand wird in Aether aufgelöst und durch Verdunstung der ätherischen Lösung die Milchsäure rein erhalten.

Eigenschaften. Rein und unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis sie kein Wasser mehr verliert, stellt die Milchsäure eine durchaus farblose syrupsdicke Flüssigkeit dar, welche bei 20° ein spez. Gewicht von 1,215 besitzt. Sie ist geruchlos und ausserordentlich sauer. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an. Von Wasser und Weingeist wird sie in jedem Verhältniss, von Aether in geringerer Menge gelöst. Zwei Tropfen Milchsäure in 100 Gran kochende Milch gebracht, bringen diese zum Gerinnen; in der Kälte aber wird sie von einer viel grösseren Menge der Säure nicht verändert. Besonders zeichnet sie sich dadurch aus, dass sie den phosphorsauren Kalk der Knochen rasch auflöst, wodurch die Meinung von *Berzelius*, dass in der Milch der phosphorsaure Kalk durch die Milchsäure gelöst erhalten werde, eine Bestätigung erhält. Sie bringt Eiweiss zum Gerinnen.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Lösung scheint keine Veränderung zu erleiden.

2) Erwärmt man stufenweise und vorsichtig die anfangs syrupsdicke Säure, so wird sie zuerst sehr dünnflüssig, färbt sich bald und giebt ausser brennbaren Gasen, Essigsäure und kohligen Rückstand, eine grosse Menge einer weissen festen Substanz als Sublimat, welche einen sauren und bittern Geschmack besitzt. Diese Substanz ist die Brenzmilchsäure. Während 1 Theil Milchsäure vollkommen zerlegt wird, zerfällt ein anderer Theil in Brenzmilchsäure und Wassser.

1 At. Milchsäure . . .	$C_6 H_{12} O_6$
zerfallen in:	
1 At. Brenzmilchsäure .	$C_6 H_8 O_4$
2 „ Wasser	$H_4 O_2$
	$C_6 H_{12} O_6$.

3) Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird die Milchsäure in Kleesäure umgewandelt.

Treten zu 1 At. Milchsäure . .	$C_6 H_{12} O_6$
aus der Salpetersäure .	O_{10}
	$C_6 H_{12} O_{16}$,

so können sich bilden:

2 At.	Kleesäure . . .	C_4		O_6
2 »	Kohlensäure . .	C_2		O_4
6 »	Wasser		H_{12}	O_6
		C_6	H_{12}	O_{16}.

Sonstige Zersetzungen der Milchsäure sind nicht bekannt.

Milchsaure Salze.

Die Milchsäure scheidet die Essigsäure aus ihren Verbindungen. Eine Lösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure destillirt, giebt ein Destillat von Essigsäure. Eine kalte concentrirte Auflösung von essigsaurer Talkerde giebt, mit Milchsäure geschüttelt, nach einiger Zeit einen körnigen Niederschlag von milchsaurer Talkerde. Ebenso verhält sich eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinkoxyd. Die Milchsäure wurde eine Zeit lang für verlarvte Essigsäure gehalten; eine Ansicht, welche durch das Verhalten der Milchsäure zu den essigsauren Salzen vollständig widerlegt wird.

Die meisten milchsauren Salze sind in Wasser löslich und besitzen die Fähigheit zu krystallisiren, so namentlich das Kalk-, Kupfer-, Zink-, Bittererde-, Mangansalz etc. Das Barytsalz und das Bleisalz krystallisiren nicht, sondern trocknen zu einer Gummiähnlichen Masse ein. Sie enthalten 3, 4 und 5 At. Wasser, was sie bei einer Temperatur von 120° verlieren. Das milchsaure Zinkoxyd verliert bei 245° nicht mehr Wasser als bei 120°.

Brenzmilchsäure;

Acidum pyrolacticum. Pyromilchsäure.

Wasserfrei $C_6 H_8 O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 72,72. $O = 100$. 908,528.

100 Theile C 50,51. H 5,73. O 43,76 (gefunden).

Von *J. Gay-Lussac* und *Pelouze* entdeckt und untersucht (Ann. de chim. et de phys. LII. 410. Pogg. Ann. XXIX. 114).

Vorkommen. Ist nicht in der Natur angetroffen worden.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Milchsäure.

Darstellung. Das bei der trocknen Destillation der Milchsäure gewonnene weisse Sublimat wird zwischen mehrere Lagen Josephspapier mechanisch von den anhängenden riechenden Substanzen befreit, und dann in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten des Weingeistes krystallisirt die Brenzmilchsäure in rhomboidalen, glänzend weissen Tafeln heraus.

Eigenschaften. Die Krystalle der Brenzmilchsäure sind völlig geruchlos, schmecken sauer, aber viel schwächer als die Milchsäure. Sie schmelzen bei 107°; die dann entstandene Flüssigkeit siedet bei 250°, unter Verbreitung weisser stechender Dämpfe, welche sich an kalten Körpern zu Krystallen verdichten, ähnlich denen, aus welchen sie entstanden sind. Die Dämpfe sind entzündlich und brennen mit reiner blauer Flamme. Bei vorsichtiger Sublimation erleidet die Säure keine Veränderung, und erleidet namentlich keinen Verlust an Wasser. Die Säure zeichnet sich besonders durch ihre Neigung zum Krystallisiren aus, welche kaum gestört werden kann.

Brenzmilchsaure Salze sind nicht bekannt.

Bildung von Milchsäure aus Brenzmilchsäure.

Die Krystalle der Brenzmilchsäure lösen sich nur sehr langsam in reinem Wasser. Wird die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abgedampft, so wird wieder gewöhnliche Milchsäure erhalten. Die Brenzmilchsäure verhält sich daher zur Milchsäure, wie die geschmolzene Weinsäure zur Weinsäure. Wird die sublimirte Säure längere Zeit mit Wasser gekocht, so nimmt die Flüssigkeit Syrupsconsistenz an, und in demselben Verhältniss, als diess geschieht, nimmt der saure Geschmack zu. Dieselbe Umwandlung erleidet die Brenzmilchsäure auch, aber viel langsamer beim Stehen an der Luft.

Wird eine Auflösung der Brenzmilchsäure in Wasser mit einer Basis gesättigt, so bleibt beim Abdampfen ein milchsaures Salz, welches in Beziehung auf Krystallform und Zusammensetzung ganz mit dem übereinkommt, welches mit der unkrystallisirbaren Säure bereitet worden war.

Theoretische Betrachtungen über die Milchsäure und Brenzmilchsäure.

Die Zusammensetzung der Brenzmilchsäure unterscheidet sich von der aus der wässrigen Lösung erhaltenen Milchsäure dadurch, dass in der letztern 2 At. Wasser mehr vorhanden sind. Hieraus und aus dem Umstand, dass die Brenzmilchsäure durch Auflösen in Wasser in gewöhnliche Milchsäure verwandelt wird, kann angenommen werden, dass die Brenzmilchsäure wasserfreie Säure sei, und die gewöhnliche Säure aus 1 At. wasserfreier Säure mit 2 At. Wasser bestehe, welche in Verbindung mit Basen 1 At. Wasser verliere, das andere Atom aber selbst in den Salzen zurückbehalte. Diese Ansicht ist von *Pelouze* und *Gay-Lussac* aufgestellt worden. Also:

Sublimirte Milchsäure $C_4\ H_8\ O_4$.
Milchsäure in Verbindung mit Basen $C_4\ H_8\ O_4$ + aq. + Basis.
Flüssige Säure $C_4\ H_8\ O_4$ + 2 aq.

Das Verhalten der sublimirten Milchsäure zum Wasser, der Umstand, dass die Milchsäure als eine nicht schwache Säure sich in Alkohol auflöst, ohne denselben in Aether durch Entziehung von Wasser umzuwandlen, was bei einer wasserfreien Säure um so mehr hätte eintreten müssen; ferner das Verhalten des milchsauren Zinkoxyds, welches selbst bei 250° eine Säure enthält, welche der Formel $C_6\ H_{10}\ O_5$ entspricht, unterstützen jedoch die von *Gay-Lussac* und *Pelouze* aufgestellte Ansicht keineswegs. Auch haben diese Chemiker nicht untersucht, ob die Auflösung der sublimirten Milchsäure in Weingeist, mit wasserfreien Basen zusammengebracht, Salze hervorzubringen vermag oder nicht. Ebenso wenig haben sie nachgewiesen, ob in den basischen Salzen der Milchsäure, z. B. in dem basischen Bleisalze, sich die Sauerstoffmenge der Basis zu der der Säure wie 3 : 5 oder 3 : 4 verhalte. Es ist daher nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen wahrscheinlicher anzunehmen, dass sich die sublimirte Säure zu der flüssigen verhalte, wie die geschmolzene Weinsäure zur krystallisirten, und dass, indem die Bestandtheile von 1 At. Wasser von der sublimirten Säure aufgenommen werden, dieselbe in gewöhnliche Milchsäure übergehe. Demnach besteht die flüssige Säure aus $C_6\ H_{10}\ O_5$ + aq. und in den trocknen milchsauren Salzen ist die wasserfreie Säure enthalten. Werden die organischen Säuren (zum Theil wenigstens) als aus 2 Verbindungen bestehend betrachtet, so könnte die Umwandlung der sublimirten Milchsäure in gewöhnliche auf ähnliche Weise vor sich gehen, wie die von Oxamid in kleesaures Ammoniak etc. Seitdem wir wissen, sagt *Berzelius*, wie sich ameisensaures Ammoniak, Cyansäure und andere Verbindungen umsetzen, kann es nicht für so unwahrscheinlich gelten, dass sich das in Wasser gelöste Sublimat, bei dem Abdampfen und bei der Berührung mit wasserhaltigen Basen, in Milchsäure umsetze. (Jahresbericht XIV. 224.)

Essigsäure.

Acidum aceticum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_4\ H_6\ O_3$.
Hydrat $C_4\ H_3\ O_3$ + aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 51,54. $O = 100$. 643,19.
100 Theile C 47,54. H 5,82. O 46,64.

Die Zusammensetzung der Essigsäure erforschte *Berzelius* durch Analyse des trocknen Bleisalzes. Die Essigsäure wurde ferner von

Gay-Lussac und *Prout* analysirt. (Die Litteratur über die Essigsäure ist sehr reich. — Die wichtigsten Arbeiten über die Essigsäure finden sich in *Gilbert's* und *Pogg.* Annalen; ferner in den Ann. de chim. und in *Schweigger's* Journal für Chemie.)

Vorkommen. Die Essigsäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet; sie findet sich theils frei, theils an Kali und Kalk gebunden in dem Safte sehr vieler Bäume, besonders im Frühjahr. Auch in thierischen Flüssigkeiten wird sie angetroffen. Ohne Zweifel wurde aber sehr oft die Essigsäure mit der Milchsäure verwechselt.

Bildung. Die Essigsäure entsteht auf mannigfache Weise durch Zersetzung organischer Verbindungen: 1) Bei der freiwilligen Zersetzung vieler organischen Verbindungen entsteht, selbst bei abgehaltener Luft, Essigsäure. Werden organische Säuren, wie Citronensäure, Weinsäure, in Wasser gelöst, so bilden sich nach längerer Zeit Schimmel und Essigsäure.

2) Verdünnter Weingeist verwandelt sich unter Mitwirkung von Platinmohr, Hefe und unter Umständen, welche beim Weingeist näher bezeichnet sind, unter Absorption von Sauerstoff in Essigsäure. (Siehe Essiggährung.) Ausser Essigsäure entstehen jedoch noch andere Verbindungen. Das Endresultat ist jedoch, dass 1 At. Weingeist 4 At. Sauerstoff aufnehmen und 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser gebildet werden.

1 At.	Weingeist . . .	$C_4\,H_{12}\,O_2$
4 »	Sauerstoff . . .	O_4
		$C_4\,H_{12}\,O_6$

bilden:

1 At.	Essigsäure . . .	$C_4\,H_6\,O_3$
3 »	Wasser	$H_6\,O_3$
		$C_4\,H_{12}\,O_6$.

Diese Umwandlung des Weingeists in Essigsäure ist unter dem Namen der Essiggährung bekannt, welche beim Weingeist abgehandelt wird.

3) Bei der trocknen Destillation der meisten nicht flüchtigen organischen Verbindungen, wie Holz, Gummi, Stärke, Zucker etc., bildet sich, neben mannigfachen Produkten, Essigsäure.

4) Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Citronensäure soll sich Essigsäure bilden. (S. 41.) Bei der Einwirkung von Chlorsäure und Bromsäure auf Weingeist entsteht Essigsäure.

5) Werden Weingeist und andere Flüssigkeiten, in welchen der Wasserstoff in einem grössern Verhältniss vorhanden ist, als nöthig wäre, um mit dem vorkommenden Sauerstoff Wasser zu

bilden, mit Schwefelsäure und Braunstein einer Destillation unterworfen, so entsteht neben Ameisensäure auch Essigsäure (S. Weingeist). Gleichzeitig bilden sich noch andere Produkte.

6) Beim Kochen organischer Stoffe, wie Holzgeist, mit überschüssiger Schwefelsäure wird unter Entwicklung von schwefliger Säure eine grosse Menge Essigsäure gebildet.

7) Essigsäure entsteht gleichfalls, wenn Kalihydrat in hoher Temperatur auf Weinsäure, Citronensäure und andere organische Stoffe einwirkt (S. 28. 42.). Wird reines Kali in Weingeist gelöst, so bildet sich, unter Absorption von Sauerstoff, Essigsäure (S. Ameisensäure 19.).

Darstellung. Die reine Essigsäure wird entweder aus dem, durch die Essiggährung gewonnenen, Essig, oder aus dem rohen Holzessig, welcher bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird, dargestellt.

1) *Aus dem Essig.* Der gewöhnliche Essig, wie er von den Essigfabrikanten geliefert wird, ist eine Mischung von Essigsäure und Wasser, in welcher verschiedene organische, zum Theil gefärbte Verbindungen und mehrere theils organische, theils unorganische Salze aufgelöst sind. Durch Destillation wird der Essig von den letztgenannten Stoffen befreit. Die Destillation muss mit Vorsicht geschehen, damit nicht gegen das Ende bei zu starker Hitze eine Zersetzung der nicht flüchtigen organischen Stoffe erfolgt. Zuerst geht eine sehr verdünnte Säure über; die späteren Portionen sind stärker; zuletzt muss die Destillation unterbrochen werden, weil die Zersetzung der organischen Stoffe erfolgt, welche jedoch durch Zusatz von 5—8 % Kohle sehr vermindert werden kann. Durch Verdünnen des Rückstandes mit Wasser und abermalige Destillation desselben kann die im Destillationsgefässe zurückgebliebene Säure gewonnen werden. Der destillirte Essig kann durch wiederholte Destillation nicht verstärkt werden, weil der Siedpunkt des Wassers und der concentrirten Essigsäure nur sehr wenig von einander verschieden ist. Um daher das Wasser zu entfernen, wird die in dem destillirten Essig vorkommende Essigsäure mit einer Basis (Natron, Kali, Bleioxyd etc.) gesättigt und die dadurch entstandene Lösung des essigsauren Salzes in Wasser abgedampft. Der Rückstand ist das reine essigsaure Salz, welches mit Schwefelsäurehydrat oder doppelt schwefelsaurem Kali destillirt wird. Die reine Essigsäure geht als Hydrat über, während eine schwefelsaure Verbindung zurückbleibt.

2) *Aus dem rohen Holzessig.* Der bei der trocknen Destillation gewonnene rohe Holzessig (S. Holz) ist ein Gemisch von Essigsäure und Wasser, in welchem Brandöle aufgelöst sind. Der rohe

Holzessig wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt. Da eine Auflösung von essigsaurem Kalk in Wasser weniger Brandöl aufgelöst erhalten kann, als eine Auflösung von Essigsäure in Wasser, so sondert sich das Brandöl bei der Sättigung mit Kalk grösstentheils ab. Die, vom Brandöl zum Theil befreite, wässrige Lösung von essigsaurem Kalk wird bis zu einem spez. Gewicht von 1,116 abgedampft und dann mit schwefelsaurem Natron versetzt. Es entsteht essigsaures Natron und schwefelsaurer Kalk. Die Lösung des essigsauren Natrons wird durch Auspressen vom schwefelsauren Kalk getrennt und durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. Die gewonnenen Krystalle von essigsaurem Natron werden vorsichtig in einem eisernen Kessel bis zur vollständigen Zerstörung des noch vorhandenen Brandöls erhitzt, und dann in Wasser gelöst. Die Auflösung liefert nach dem Abdampfen vollkommen reine Krystalle von essigsaurem Natron. Werden diese im vollkommen trocknen Zustande mit Schwefelsäurehydrat destillirt, so gewinnt man reine Essigsäure.

Gewöhnlich wird zu Darstellung der reinen Essigsäure essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) angewandt, welches im Handel sehr rein zu erhalten ist. Der Bleizucker enthält im krystallisirten Zustande 3 Atome Krystallwasser, welches durch sehr gelinde Erwärmung vollständig entfernt werden kann. Auf 1 At. wasserfreien Bleizucker (163) wird entweder 1 At. Schwefelsäurehydrat (49) oder 1 At. doppelt schwefelsaures Kali (137) genommen, welches als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat betrachtet werden kann. Das doppelt schwefelsaure Kali wird der freien Schwefelsäure vorgezogen, weil dieselbe bei der ersten Einwirkung einen Theil der Essigsäure zerlegt und dadurch die Bildung von schwefliger Säure, Kohlensäure, Wasser etc. veranlasst wird. Das doppelt schwefelsaure Kali wird vorher geschmolzen, um es vom Wasser zu befreien. Beide Körper werden, sehr fein gerieben, und aufs Innigste gemengt, in einer gläsernen Retorte einer Destillation unterworfen. Das Destillat ist reine Essigsäure. Bei unvollständiger Mengung entsteht Aceton. Als Rückstand bleibt ein Gemisch von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Bleioxyd.

Statt Bleizucker können auch andere wasserfreie essigsaure Salze, als essigsaures Natron, Kali etc., zur Darstellung der reinen Essigsäure angewandt werden. Das Verfahren ist wie bei Anwendung von Bleizucker. 1 At. trocknes essigsaures Salz erfordert 1 At. doppelt schwefelsaures Natron oder 1 At. Schwefelsäurehydrat. Enthält die Essigsäure Schwefelsäure, so wird sie über essigsaures Natron destillirt. Von der schwefligen Säure wird sie befreit durch

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MUENCHEN

Rectification über Braunstein oder Bleisuperoxyd. Von essigsauren Salzen kann sie durch einfache Destillation gereinigt werden.

Eine wässrige Essigsäure kann auch durch wiederholte Destillation über eine grosse Menge Kohlenpulver vom Wasser befreit werden. Die Anziehung der Kohle zur Essigsäure ist grösser als zum Wasser. Desshalb destillirt anfangs fast blos Wasser über, und später eine stärkere Säure, welche durch neue Destillation abermals von einem Theil Wasser getrennt werden kann.

Eigenschaften. Das reine Hydrat der Essigsäure besitzt einen durchdringenden, angenehm sauren, stechenden Geruch und einen sehr stark sauren Geschmack. Sie krystallisirt bei 13° in wasserhellen Spiessen oder Blättern, die erst über 16° wieder schmelzen. (Enthält die Säure Wasser oder Aceton, so krystallisirt sie nicht.) Ihr spez. Gewicht beträgt 1,063. Ihr Siedpunkt liegt bei 114°; nach andern Angaben bei 120°. Wird sie in einer offenen Schaale bis zum Sieden erhitzt, so brennt sie angezündet wie Weingeist. Zum Wasser hat sie eine grosse Verwandtschaft, und verdünnt sich, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt. Sie mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. Werden zu 1 At. Essigsäurehydrat 2 At. Wasser gesetzt, so wird Wärme entwickelt unter gleichzeitiger Verdichtung. Eine so verdünnte Säure besitzt dann ein spez. Gewicht von 1,078 und einen Siedpunkt von 104°. Ein grösserer Zusatz von Wasser veranlasst keine weitere Verdichtung; im Gegentheil nimmt das spez. Gewicht wieder ab; bei Zusatz von 10 At. Wasser ist dasselbe wieder 1,063. Es scheint demnach die Essigsäure 2 Verbindungen mit Wasser bilden zu können. Aus dem Gesagten geht hervor, dass durch das sp. Gew. der wässrigen Essigsäure der Gehalt an wirklicher Essigsäure nicht bestimmt werden kann, denn eine Säure, welche 10 At. Wasser enthält, wird dasselbe spez. Gewicht zeigen, wie das erste Hydrat.

51 Theile Essigsäure + 9 Theile Wasser besitzen ein sp. Gew. von 1,063.
51 » » + 27 » » » » » » » 1,078.
51 » » + 90 » » » » » » » 1,063.

Wird eine verdünnte Essigsäure der Frostkälte ausgesetzt, so gefriert nur das Wasser; der noch flüssige Theil ist eine concentrirtere Säure. Das Hydrat der Essigsäure löst Kampfer, Gliadin, Harze, den Faserstoff des Bluts und mehrere organische Verbindungen.

Zersetzungen. 1) Reine Essigsäure, der Luft ausgesetzt, erleidet keine Veränderung; ebenso wenig zersetzt sie sich bei abgehaltener Luft. Sind aber zugleich organische Körper zugegen, wie im rohen Essig, so bildet sich Schimmel, und der saure Geschmack der Essigsäure verschwindet zuletzt gänzlich. Dieselbe Zersetzung

erleiden auch mehrere essigsaure Salze, namentlich die essigsauren Alkalien in ihrer wässrigen Lösung. Es entsteht Schimmel und kohlensaures Salz. Sehr beständig jedoch ist die Auflösung des essigsauren Ammoniaks.

2) Die Essigsäure verflüchtigt sich bei ihrem Siedpunkt ohne eine Veränderung zu erleiden. Wird sie aber durch eine schwach rothglühende Röhre geleitet, so zerfällt sie nach *Liebig* und *Pelouze* (Ann. der Pharm. XIX. 286.) vollständig in Kohlensäure und Aceton.

1 At. Essigsäure . . . $C_4 H_6 O_3$

zerfällt in:

1 At. Aceton $C_3 H_6 O$

1 » Kohlensäure . . $C \; O_2$

$C_4 H_6 O_3$.

Ist die Röhre weissglühend, so zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

1 At. Essigsäurehydrat . $C_4 H_8 O_4$

zerfällt in:

2 At. Kohlensäure . . $C_2 \; O_4$

2 » Kohlenwasserstoff . $C_2 H_8$

$C_4 H_8 O_4$,

oder auch:

1 At. Essigsäure . . . $C_4 H_6 O_3$

bilden:

2 At. Kohlenoxyd . . . $C_2 \; O_2$

2 » Kohlenwasserstoff . $C_2 H_4$

1 » Wasser $H_2 O$

$C_4 H_6 O_3$.

Die essigsauren Salze verhalten sich in hoher Temperatur verschieden, je nach der Stärke der Basis. Ist dieselbe sehr schwach (Eisenoxyd und Thonerde), so entweicht beim Erhitzen reine Essigsäure, wenn die Salze zugleich noch Wasser enthalten. Stärkere Basen halten die Essigsäure fester gebunden, und verlieren ihr Wasser vor der Ausscheidung der Säure durch hohe Temperatur vollständig. Die Essigsäure zersetzt sich daher entweder *theilweise* unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Aceton und Wasser, welches mit einem andern Theil nicht zersetzter Essigsäure Essigsäurehydrat bildet, wie das essigsaure Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd und die meisten essigsauren Metallsalze, unter Zurücklassung von Kohle, Metall und Metalloxyd; oder *vollständig* in Aceton und Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden zurückbleibt, wie die essigsauren Alkalien. Diese Zersetzung ist

besonders beim essigsauren Baryt sehr deutlich zu beobachten, wenn die Hitze nur langsam gesteigert wird. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXIV. 291. *Chevenix.* Gilberts Ann. XXXII. 519.)

1 At. essigsaurer Baryt . . $C_4 H_6 O_3$ + Baryt
zerfällt in:
1 At. Aceton $C_3 H_6 O$
1 » kohlensauren Baryt . $C \quad O_2$ + Baryt
$C_4 H_6 O_3$ + Baryt.

Früher wurde die Essigsäure durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd gewonnen. Die erhaltene Säure konnte aber, nach dem, was so eben gesagt wurde, nie rein sein. Sie enthielt immer Aceton in nicht unbedeutender Menge.

3) Die Essigsäure ist eine ziemlich beständige Säure, und wird nur schwierig von oxydirenden Körpern zersetzt. Salpetersäure längere Zeit mit der Essigsäure gekocht, zerlegt dieselbe.

4) Wird die Essigsäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so entsteht reine Ameisensäure.

5) Iodsäure und Ueber-Iodsäure verwandeln die Essigsäure unter Fällung von Iod in Ameisensäure. (S. 19.)

Die Essigsäure reducirt Chlorgold ohne Entwicklung von Kohlensäure. Reine Essigsäure reducirt nicht die Quecksilberoxydsalze, wodurch sie sich von der Ameisensäure unterscheidet. Enthält sie aber zugleich noch andere organische Stoffe, so können diese eine theilweise Reduction veranlassen.

6) Essigsäurehydrat in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht, wird von demselben beim Tageslicht nicht stark verändert. Wird aber die Flasche den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bilden sich bei einem geringen Ueberschuss von Essigsäure, unter Erwärmung, sehr viel Salzsäure, Chlorkohlenoxyd, Kohlensäure, etwas Kleesäure und ein eigenthümlicher Körper, welcher von *Dumas* (Pogg. Ann. XXI. 66.) zuerst für eine Verbindung von Kleesäure und Chlorwasserstoffsäure gehalten und Chloroxalsäure genannt wurde. Diese Säure ist jedoch nicht zu verwechseln mit der Säure, welche im sogenannten Chloroxaläther von *Dumas* enthalten sein soll. Auch scheint in neuer Zeit *Dumas* anzunehmen, dass die durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure gebildete Substanz Chloralhydrat sei.

7) Die Wirkung des Broms auf die Essigsäure ist nicht untersucht.

8) Wird Schwefelsäure mit Essigsäure im Ueberschuss gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, Wasser, schweflige Säure, unter Schwärzung der Flüssigkeit.

9) Essigsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali behandelt, geht in kohlensaures Kali über. (*Gay-Lussac.* Pogg. Ann. XVII. 173.)

Essigsaure Salze.

Die Essigsäure ist keine starke Säure, bildet jedoch mit allen Basen Salze. Es sind basische und neutrale Salze bekannt. Nur das Ammoniak bildet mit der Essigsäure auch ein saures Salz, welches erhalten wird, wenn die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser abgedampft wird. Mit den reinen Alkalien, alkalischen Erden, Erden und den meisten schweren Metalloxyden giebt die Essigsäure nur neutrale Verbindungen, in welchen die Sauerstoffmenge der Basis sich zu der der Säure verhält, wie 1 : 3. Mit dem Bleioxyd sind 3 Verbindungen bekannt, in welchen der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Essigsäure sich verhält, wie 6 : 3, 3 : 3 (Bleiessig) und 1 : 3 (Bleizucker). Auch das Kupferoxyd bildet basische Salze (Grünspahn). Die essigsauren Salze krystallisiren grösstentheils in Verbindung mit Wasser. So enthält das Natronsalz 6 At., der Bleizucker 3 At. Wasser etc. Fast alle essigsauren Salze sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich sind das essigsaure Quecksilberoxydul und das essigsaure Silberoxyd; ganz unlöslich ist das essigsaure Molybdänoxydul.

Die essigsauren Salze werden gewonnen durch Sättigung der Basis mit verdünnter Essigsäure und Abdampfen der neutralen Lösung. Die basischen bilden sich durch Digestion des einfach sauren Salzes mit überschüssiger Basis. Die essigsauren Salze lassen sich auch durch doppelte Wahlverwandtschaft bereiten, nämlich durch Zersetzung des essigsauren Bleioxyds (Bleizucker) mit in Wasser gelösten schwefelsauren oder kohlensauren Salzen. Das wichtigste essigsaure Salz ist der Bleizucker, welcher im Grossen bereitet wird, und zur Darstellung von reiner Essigsäure und zu mehreren technischen Zwecken benutzt wird.

Die essigsauren Salze lassen sich sehr leicht daran erkennen, dass sie, mit Schwefelsäure destillirt, Essigsäure entwickeln. Ferner geben sie mit nicht zu stark verdünnten Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd weisse blättrige glänzende Niederschläge.

Unterscheidung der Essigsäure von der Ameisensäure.

Die Essigsäure kommt in ihren Eigenschaften am meisten mit der Ameisensäure überein. Sie unterscheidet sich aber von derselben durch folgende Verhältnisse:

1) Die meisten essigsauren Salze geben beim Glühen Aceton, was bei den ameisensauren nicht der Fall ist.

2) Essigsäure reducirt bei gelinder Wärme das Quecksilberoxyd nicht, hingegen die Ameisensäure.

3) Die Ameisensäure bildet mit Bleioxyd ein neutrales, in Wasser schwer und in Weingeist von 0,885 sp. Gew. unlösliches, die Essigsäure dagegen ein in Wasser leicht und auch in Weingeist lösliches Salz. Dieses Verhalten lässt sich vortrefflich zur Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure benutzen. Wird nämlich ein Gemisch beider Säuren mit Bleioxyd gesättigt, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Weingeist behandelt, so bleibt das ameisensaure Salz ungelöst, während das essigsaure sich auflöst.

4) Auch mit der Bittererde giebt die Ameisensäure eine in 13 Theile kaltem Wasser lösliche und in Weingeist unlösliche Verbindung; die Essigsäure aber ein sowohl in Wasser als in Weingeist leicht lösliches Salz.

A c e t o n.

Essiggeist, Brenzessiggeist, Spiritus pyro-aceticus.

$C_3 H_6 O$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 29,36. $O = 100$. 366,743.

100 Theile C 62,52. H 10,21. O 27,27.

		sp. Gewicht.
6 Maass	Kohlengas	2,5314
6 »	Wasserstoffgas	0,4128
1 »	Sauerstoffgas	1,1026
= 2 »	Acetongas	4,0468.

$$1 \text{ » » } \ldots = \frac{4,0468}{2} = 2,0234.$$

Das Aceton wurde von *Liebig* (Pogg. Ann. XXIV. 291.) und von *Dumas* (Ann. de chim. et de phys. IL. 208.) analysirt. Das spez. Gewicht des Dampfes fand *Dumas* durch Wägung = 2,019.

Ausser *Liebig*, welcher das Aceton am genauesten untersuchte, beschäftigte sich noch besonders *Chevenix* (Gilbert's Ann. XXXII. 191.), *Macairte*, *Marcet* (Schweigger's Journal XL. 348.) und *Kane* mit demselben.

Vorkommen. Das Aceton kommt nicht in reinem Zustande in der Natur vor.

Bildung. 1) Bei der trocknen Destillation der Citronensäure. (S. 41.)

2) Beim Hindurchleiten der Essigsäure durch eine schwach glühende Röhre, und bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze. (S. Essigsäure, Zersetzung 1, 2.)

Darstellung. Zur Darstellung des Acetons wird am besten trockner essigsaurer Kalk einer Destillation unterworfen. Die Retorte wird durch einen Vorstoss mit einer kalt gehaltenen tubulirten Vorlage, und diese mit einer gleichfalls kalt gehaltenen Flasche in

Verbindung gesetzt. Die Destillation wird langsam so lange fortgesetzt, bis nichts mehr überdestillirt. Das erhaltene Destillat besteht aus Wasser, etwas Essigsäure, Aceton und einigen brenzlichen Produkten. Die Flüssigkeit wird einigemal im Wasserbade für sich, dann über gebrannten Kalk, und zuletzt über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Das Aceton besitzt in seinem reinsten Zustande einen angenehmen, durchdringenden, flüchtigen Geruch, der entfernt an Essigäther erinnert. Sein Geschmack ist eigenthümlich. Das Aceton siedet bei 55,6^{0}; sein spez. Gewicht ist bei 18^{0} 0,7921. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich. Es entzündet sich leicht und verbrennt mit stark leuchtender Flamme.

Zersetzungen. Ist das Aceton vollkommen rein, so erleidet es an der Luft keine Veränderung.

1) Wird das Aceton durch eine glühende Röhre geleitet, so bildet sich eine Menge brenzliches Oel, Wasser und Kohle. Die Substanzen werden auch bei der Destillation essigsaurer Salze neben Aceton gebildet, und rühren daher ohne Zweifel durch theilweise Zersetzung des letztern und nicht von der Essigsäure her. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXIV. 291.)

2) Die Zersetzungen, welche das Aceton durch Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure und andere oxydirende Substanzen erleidet, sind nicht bekannt.

3) Chlorgas in Aceton geleitet, wird von demselben in Menge unter Wärmeentwicklung verschluckt; dabei entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Wird mit dem Durchleiten von Chlor so lange fortgefahren, bis sich, selbst bei erhöhter Temperatur, keine Salzsäure mehr entwickelt, so bleibt eine schwere ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück.

4) Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich das Aceton unter Wärmeentwicklung; die Flüssigkeit färbt sich schwarz. Durch Destillation wird kein Aether erhalten. Wird das kalte Gemenge mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so bleibt in der Flüssigkeit, nach *Liebig*'s Untersuchung, ein auflösliches Barytsalz (wahrscheinlich ätherschwefelsaurer Baryt?) zurück. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist noch nicht durch eine Analyse bestimmt worden.

5) Kalilauge verändert weder in der Kälte noch in der Hitze das Aceton; es schwimmt auf concentrirter Kalilauge, ohne sich damit zu mischen. Trocknes Aetzkali damit erhitzt, bewirkt weder die Scheidung einer öligen Substanz, noch sonst eine Veränderung. Wird jedoch sehr wenig Aceton mit Aetzkalistücken dem Zutritt der

Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff absorbirt. Diess findet besonders statt, wenn das Aceton nicht ganz rein war. Was gebildet wird, ist nicht untersucht.

Kalium entzieht dem Aceton sehr rasch und unter Wärmeentwicklung den Sauerstoff, ohne gleichzeitige Abscheidung irgend einer gasförmigen Substanz. Es entsteht ein öliger Körper, welcher leichter ist als Wasser.

Ueber die Verbindung, welche durch Einwirkung des Chlors auf Aceton gebildet wird.

100 Theile C 28,0. H 2,8. O 16,6. Chl 52,6.

Von *Liebig* analysirt. (Pogg. Ann. XXIV. 293.)

Bildung und *Darstellung* ist beim Aceton angegeben.

Eigenschaften. Oelartig, von durchdringendem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch. In Wasser nicht löslich. Spez. Gewicht 1,331 bei 18°.

Zersetzungen. Vitriolöl und Aetzkali zerlegen diesen Körper in der Kälte nicht (*Liebig.*). Nach *Dumas* scheidet sich, wenn die ölartige Substanz mit Schwefelsäure gemengt wird, ein anderer ölartiger Körper ab. Wird derselbe über Aetzkalk rectificirt, so besitzt er eine Ambrafarbe, ist schwerer als Wasser, in demselben unlöslich und von eigenthümlichem durchdringendem Geruch. Sein spez. Gewicht ist 1,35, und seine Zusammensetzung entspricht C 23,9. H 3,1. O 12,4. Chl 55,6.

Ueber die Substanz, welche durch Einwirkung von Kalium auf Aceton erhalten wird.

Wird wasserfreies Aceton mit Kalium zusammengebracht, so findet, wie bereits angegeben wurde, augenblicklich eine sehr heftige Reaction statt. Die Erhitzung ist so bedeutend, dass das Aceton in lebhaftes Sieden kommt. Bei dieser Einwirkung wird nicht die geringste Gasentwicklung wahrgenommen. Während der Oxydation des Kaliums färbt sich die Flüssigkeit etwas gelb. Ist nach und nach eine bestimmte Quantität Kalium zugesetzt worden, so hört die Reaction auf, die Masse kühlt sich ab und es bleibt ein syrupsdicker Brei von stark alkalischer ätzender Reaction. Wird derselbe mit Wasser in Berührung gebracht, so entsteht eine stark alkalische wässrige Lösung, auf welcher eine kaum gelb gefärbte ölige Flüssigkeit schwimmt. Wird diese einigemal über gebrannten Kalk destillirt, so erhält man sie wasserklar.

Eigenschaften. Leichter als Wasser, besitzt ganz den Geruch und Geschmack von Pfeffermünzöl. Dieses Oel ist ein Gemenge von unzersetztem und zersetztem Aceton, welche Substanzen durch

Destillation zum Theil getrennt werden können. Das zuerst Uebergehende besteht grösstentheils aus Aceton, das später Kommende entspricht der Formel $C\,H_2$.

Theoretische Ansicht über das Aceton und die Essigsäure.

Da die Essigsäure durch Erhitzen in Kohlensäure und Aceton zerlegt werden kann, so kann dieselbe auch als eine Verbindung von Aceton mit Kohlensäure betrachtet werden. Es kann angenommen werden, dass diese Körper mit einander vereinigt sind auf gleiche Weise, wie in der Mandelsäure die Ameisensäure mit dem Bittermandelöl (vergl. Mandelsäure). Auch ist bekannt, dass sich kohlensaures Bleioxyd bildet, wenn Essig mit Bleiplatten bei abgehaltener Luft in Berührung gebracht wird. Da das Aceton Sauerstoff an das Kalium abgiebt, so lässt sich annehmen, dass die Essigsäure durch den Contact mit dem Blei zuerst in Kohlensäure und Aceton zerfalle, und das letztere das Blei oxydire.

Sämmtliche organische Säuren, welche sich durch einen grossen Sauerstoffgehalt auszeichnen, geben, wie gezeigt worden ist, bei der Destillation Brenzsäuren und Kohlensäure. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Brenzsäuren und die Kohlensäure zu den Säuren, aus welchen sie entstanden, in demselben Verhältniss stehen, wie das Aceton und die Kohlensäure zur Essigsäure. Mit demselben Recht, mit dem aber die Essigsäure als eine Verbindung von Kohlensäure mit Aceton angesehen wird, kann z. B. die Weinsäure als eine Verbindung von Brenzweinsäure oder Brenztraubensäure mit Kohlensäure betrachtet werden; eine Ansicht, welche kaum Anhänger finden wird. Dass diejenigen organischen Säuren, in welchen der Kohlenstoff und der Wasserstoff über den Sauerstoff überwiegend sind, bei der trocknen Destillation keine Säuren, sondern mehr oder weniger indifferente Verbindungen liefern, scheint ganz natürlich, sobald von der Ansicht ausgegangen wird, dass die sauren Eigenschaften einer organischen Verbindung von den Sauerstoff-Atomen bedingt werden. Wird eine organische Säure, in welcher nur wenige Sauerstoff-Atome vorkommen, durch Hitze zersetzt, und durch die Bildung der Kohlensäure der Sauerstoff grösstentheils oder ganz entzogen, so muss natürlich nebenbei eine indifferente Verbindung gebildet werden.

Kane betrachtet das Aceton als eine Verbindung bestehend aus $C_6\,H_{10}\,O + H_2\,O$. Durch Destillation mit Schwefelsäure soll sich eine riechende Flüssigkeit entwickeln, welche aus $C_6\,H_{18}$ zusammengesetzt sei, welche von *Kane* Mesitylen genannt wird. Chlor- und

Bromwasserstoffsäure sollen, mit Aceton in Berührung gebracht, Verbindungen liefern, bestehend aus:

$C_6\ H_{10}\ Chl_2$.

$C_6\ H_{10}\ Br_2$ u. s. w.

Auch eine Verbindung $C_6\ H_{10}\ O$ soll existiren. Mit Schwefelsäure bildet nach *Kane* das Aceton eine Verbindung $= C_6\ H_{10}\ O + 2\ S\ O_3$, und eine andere, bestehend aus $C_6\ H_{10}\ O + S\ O_3$. Auch mit der Phosphorsäure soll dasselbe eine ähnliche Verbindung bilden. Ohne an dem Bestehen solcher Verbindungen zweifeln zu wollen, kann doch mit Bestimmtheit behauptet werden, dass das Aceton kein Hydrat sei. Das Verhalten zum Kalium giebt hierüber directen Aufschluss. Sollte das Aceton in der That die genannten Verbindungen liefern, so würde aus denselben noch nicht gefolgert werden können, dass im Aceton schon ein Radical $= C_6\ H_8\ O$ enthalten sei: sondern sie würden, wie auch *Liebig* bemerkt, nur zeigen, dass durch *Zersetzung* des Acetons solche Verbindungen gebildet werden können. In der neuesten Zeit wird absichtlich darauf ausgegangen, organische Verbindungen aufzufinden, welche in ihren Verbindungs-Verhältnissen und Zersetzungs-Erscheinungen mit dem Weingeist übereinkommen sollen; es ist nicht zu leugnen, dass die Sucht, die Weingeisttheorie allgemein zu machen, einen nicht geringen Antheil an den analytischen Resultaten solcher vermeintlichen Weingeiste habe. Bei dem Holzgeist wird sich Gelegenheit ergeben, hierüber mehr zu sagen. (Annal. der Pharmacie. XXII. p. 278 — 280.)

Mitscherlich hält es für wahrscheinlich, dass die krystallisirte Essigsäure die eigentliche Säure sei, und dass bei der Verbindung mit Basen 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff aus der Verbindung austreten. Er betrachtet die Essigsäure als eine Verbindung von 4 Mass Aetheringas (S. Weingeist) und 4 Mass Sauerstoffgas. (Dessen Lehrbuch. III. Auflage. Bd. 1. 155.)

Ueber das Acetyl beim Weingeist.

Alkarsin.

Cadet's rauchende Flüssigkeit.

$C_4\ H_{12}\ As_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 105,84. $O = 100$. 1321,70.

100 Theile C 23,15. H 5,67. As 71,18.

			Sp. Gewicht.
4	Maass	Kohlengas . . .	1,6856
6	»	Wasserstoffgas .	0,4128
½	»	Arsenikgas . . .	5,1826
= 1	»	Alkarsingas . . .	7,2810.

Früher von *Dumas* (Trait. de chim. V. 177.), später von *Bunsen* analysirt (Pogg. Ann. XXXX. 230.). Die erhaltenen Resultate beider Chemiker stimmen mit einander und mit dem berechneten Resultate überein. Von *Bunsen* näher untersucht.

Nach der angegebenen Formel kann das Alkarsin als eine dem Weingeist entsprechende Arsenikverbindung betrachtet werden, in welcher das Atom Sauerstoff in Weingeist durch 1 At. Arsenik vertreten ist. Daher sein Name von Alk-ohol und Arsen- oder Arsin-ik.

Vorkommen. Findet sich nicht in der Natur.

Bildung. Das Alkarsin entsteht bei der Destillation eines Gemenges von arseniger Säure und essigsaurem Kali.

Darstellung. Gleiche Gewichtstheile arseniger Säure und essigsaures Kali werden in einer gläsernen Retorte sehr langsam bis zur Rothglühhitze erhitzt und das Destillat in einer mit Eis kalt gehaltenen Vorlage aufgefangen. Die Operation muss im Freien vorgenommen werden, wegen der Giftigkeit der sich entwickelnden Dämpfe. In der Vorlage sammelt sich metallisches Arsenik an, über welchem eine ölartige, grösstentheils aus Alkarsin bestehende, Flüssigkeit, und über dieser eine mehr wässrige Substanz, aus Aceton, Essigsäure und Wasser bestehend, sich befindet. Die Gase, welche sich entwickeln, bestehen grösstentheils aus Kohlensäure, ölbildendem Gas, Grubengas etc.; Arsenikwasserstoffgas soll nicht entweichen. Im Rückstand bleibt Kohle-haltiges kohlensaures Kali. Nach beendigter Destillation wird die ölartige Flüssigkeit von den andern Stoffen getrennt (bei dieser Operation ist aber die Luft so vollständig als möglich abzuhalten, weil das Alkarsin, mit Sauerstoff in Berührung gebracht, sogleich verbrennt; desshalb müssen auch alle Gefässe, in welche diese Substanz gebracht wird, vorher mit Kohlensäuregas angefüllt sein.), einigemal mit Wasser geschüttelt, zur Entfernung der arsenigen- und Essig-Säure über Kali destillirt, und zuletzt nochmals zur Abscheidung einer andern schwer flüchtigen Arsenikverbindung über Kalk oder Baryt destillirt. Sämmtliche Destillationen müssen bei vollkommenem Ausschluss der Luft vorgenommen werden. (Ein zweckmässiger Apparat zu diesen Destillationen ist von *Bunsen* angegeben und in Pogg. Ann. XXXX. 223. abgebildet.)

Eigenschaften. Das Alkarsin erscheint als ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherisches Liquidum, von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es ist spezifisch schwerer als Wasser, und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen, ertheilt aber demselben einen starken zwiebelartigen Geruch. Es lässt sich daher auch das Alkarsin am leichtesten unter Wasser aufbewahren. Mit

Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden. Sein spez. Gewicht ist 1,642 bei 15°, und der Siedpunkt liegt bei 150°; bei — 23° ist es noch vollkommen flüssig. Einige Grade darunter krystallisirt es in Schuppen. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, und erinnert an Arsenikwasserstoffgas. Schon in geringer Menge reizt er auf das Heftigste zu Thränen, und bringt einen fast unerträglichen, lange anhaltenden Reiz auf die Schleimhaut der Nase hervor. Werden die Dämpfe längere Zeit eingeathmet, so bewirken sie Uebelkeit und Brustbeklemmung, jedoch ohne bleibende Nachtheile für die Gesundheit. Der Geruch haftet sehr lange an Gegenständen. In kleiner Menge auf die Haut gebracht, verursacht es starkes Jucken. Der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; innerlich wirkt das Alkarsin wie ein heftiges Gift. Es löst Schwefel und Phosphor auf.

Zersetzungen. 1) Wird das Alkarsin dem freien Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs ausgesetzt, so entwickelt es dicke weisse Nebel, erhitzt sich und bricht in eine fahle Flamme aus unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und arseniger Säure, welche als weisser Rauch entweicht.

1 At. Al arsin . . .	$C_4\ H_{12}\ As_2$	nehmen auf
aus der Luft . . .	O_{17}	
	$C_4\ H_{12}\ As_2\ O_{17}$,	

es entstehen:

4 At. Kohlensäure .	C_4			O_8
6 » Wasser . . .		H_{12}		O_6
2 » arsenige Säure			As_2	O_3
	C_4	H_{12}	As_2	O_{17}.

Die Selbstentzündlichkeit des von allem Wasser befreiten Alkarsins ist bei der mittleren Temperatur der Atmosphäre so gross, dass ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht.

2) Wird das Alkarsin so stark abgekühlt, dass keine Entzündung eintreten kann, oder wird der Luft durch eine kleine Oeffnung der Zutritt zu dem Alkarsin gestattet, so bildet sich arsenige Säure und eine andere Arsenikverbindung, welche leicht in Wasser löslich ist und in sehr schönen Krystallen krystallisirt. Diese neue Substanz wurde von *Bunsen* Alkargen genannt. Ausser Alkargen entsteht nach *Bunsen* noch eine andere Substanz, welche er Hydrarsin genannt hat.

	1 At. Alkarsin . .	$C_4\,H_{12}\,As_2$	nehmen auf
aus der Luft	4 » Sauerstoff . .	O_4	
	1 » Wasser . .	$H_2\,O$	und bilden
	1 At. Alkargen . .	$C_4\,H_{14}\,As_2\,O_5$.	

Wird das Alkarsin unter Wasser in offenen Gefässen stehen gelassen, so zieht es langsam Sauerstoff an, und verschwindet, indem die entstandenen Verbindungen sich in Wasser auflösen.

3) Werden die Dämpfe des Alkarsins in einem Glaskügelchen erhitzt, so setzen sie noch unter der Rothglühhitze Arsenik, aber keine arsenige Säure ab.

4) Verdünnte Salpetersäure löst das Alkarsin auf, und zwar ohne Gasentwicklung. Mit rother, rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt es, unter Bildung einer grossen glänzenden Flamme. Dabei wird nur ein Theil Arsenik oxydirt, ein anderer Theil bleibt in Verbindung mit organischen Substanzen.

5) In Chlorgas entzündet sich das Alkarsin augenblicklich von selbst, und verbrennt mit einer gelbrothen russenden Flamme, unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsenik, Chlorwasserstoff und einer anderen, noch Arsenik enthaltenden, Substanz, aus welcher das Arsenik durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden kann.

6) Brom mit dem Alkarsin in Berührung gebracht, erhitzt sich bis zur Entzündung, indem ein brauner flockiger Körper gefällt wird.

7) Iod wird von dem Alkarsin zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich ein weisser krystallinischer Körper aussondert, der auf Zusatz von mehr Iod wieder verschwindet.

8) Die Einwirkung der Schwefelsäure ist nicht bekannt.

9) Von Kalihydrat wird das Alkarsin zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst.

10) Kalium erhält sich in der Flüssigkeit mit völlig glänzender Oberfläche. Nach einiger Zeit entwickeln sich einige Gasblasen (Wasserstoffgas?), und die Flüssigkeit verdickt sich nach und nach zu einem weissen Magma. Wird die Substanz mit Kalium erhitzt, so findet eine Zersetzung unter Feuererscheinung und mit Explosion statt, wahrscheinlich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Arsenikkalium.

11) Mit Sublimatauflösung digerirt, verschwindet nach und nach das Alkarsin unter Bildung eines weissen Niederschlags, der sich beim Kochen, unter Zurücklassung von Calomel, wieder zu einer Flüssigkeit auflöst, welche beim Erkalten eine eigenthümliche Verbindung in seidenglänzenden krystallinischen Schuppen absetzt.

Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden von dem Alkarsin reducirt. (*Bunsen* l. c.)

A l k a r g e n.

$C_4\ H_{14}\ O_5\ As_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 146,84. $O = 100$. 1832,9.
100 Theile C 16,67. H 4,76. O 27,28. As 52,29.

Von *Bunsen* entdeckt und analysirt. (Pogg. Ann. XXXXII. 155.)

Bildung. Die Entstehung des Alkargens aus dem Alkarsin ist bei dem Alkarsin angegeben worden.

Darstellung. Um das Alkargen zu erhalten, wird das Alkarsin, besonders im Anfange, nur sehr langsam mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Hat sich bereits eine Quantität Alkargen gebildet, so ist diese Vorsicht nicht mehr nöthig. Anfangs scheiden sich schöne Krystalle von Alkargen aus; später verdickt sich die ganze Flüssigkeit zu einer weissen körnigen Masse, welche aus Alkargen und Hydrarsin besteht; ausserdem entsteht noch eine kleine Menge arseniger Säure. Diese Masse wird, nachdem sie durch Auspressen zwischen Löschpapier grösstentheils von Hydrarsin befreit ist, in kochendem absolutem Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Alkargen heraus. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem kleinen Filter gesammelt und einigemal mit absolutem Weingeist zur Entfernung des Hydrarsins abgewaschen. Durch mehrmaliges Auflösen und Behandeln mit Eisenoxydhydrat werden das hartnäckig anhängende Hydrarsin und die arsenige Säure dem Alkargen entzogen.

Eigenschaften. Vollkommen reines Alkargen besitzt folgende Charaktere: Es bildet spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose, vollkommen ausgebildete Krystalle. Diese sind vollkommen geruchlos und zeigen einen kaum bemerkbaren Geschmack. An trockner Luft sind sie beständig, an feuchter zerfliessen sie. In Wasser und sehr verdünntem Alkohol löst sich das Alkargen in allen Verhältnissen. Auch in absolutem Weingeist ist es, aber in geringer Menge, löslich. In wasserfreiem Aether ist es unlöslich.

Zersetzungen. 1) Eine Auflösung von Alkargen scheint keine Zersetzung zu erleiden.

2) Das Alkargen lässt sich auf 200° ohne Zersetzung erhitzen; bei dieser Temperatur schmilzt es zu einem ölartigen Fluidum, das erst bei 90° wieder krystallinisch gesteht. Jedoch schon während des Schmelzens findet eine theilweise Zersetzung statt. Bei 230° ist dieselbe vollständig. Die Masse bräunt sich, färbt sich immer

dunkler, stösst nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt metallisches Arsenik und arsenige Säure ab.

3) Weder rauchende, noch verdünnte Salpetersäure, noch Königswasser bewirken eine vollständige Oxydation des Alkargens. Ohne Zweifel entstehen bei dieser Oxydation andere Arsenik-haltige organische Verbindungen.

4) Einfach Chlorzinn mit einer Auflösung des Alkargens zusammengebracht, reducirt dasselbe in Alkarsin bei mässigem Erwärmen, welches sich in ölartigen Tropfen zu Boden setzt. Ganz gleich wirkt auch die phosphorige Säure.

1 At.	Alkargen	$C_4\ H_{14}\ O_5\ As_2$
4 »	phosphorige Säure .	$O_6\ \ Ph_4$
		$C_4\ H_{14}\ O_{11}\ As_2\ Ph_4$

bilden:

1 At.	Alkarsin	$C_4\ H_{12}\ \ As_2$
4 »	Phosphorsäure . . .	$O_{10}\ \ Ph_4$
1 »	Wasser	$H_2\ O$
		$C_4\ H_{14}\ O_{11}\ As_2\ Ph_4.$

5) Schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure, Kleesäure etc. äussern keine reduzirende Wirkung auf das Alkargen.

6) Schwefelwasserstoff bewirkt weder für sich, noch bei Anwesenheit von Salzsäure eine Fällung von Schwefelarsenik in den Auflösungen des Alkargens. Dagegen setzen sich ölartige Tropfen ab, welche einen Lauch-artigen Geruch besitzen, und von dem Alkarsin verschieden sind.

Verbindungen des Alkargens.

Das Alkargen besitzt eine schwach saure Reaction, und scheint sich mit den Basen verbinden zu können. Diese Verbindungen sind indessen so unbeständig, dass man sie nicht in fester Gestalt erhalten kann. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet es eine gummige Masse. Mit Eisenoxydhydrat gekocht, entsteht eine braune Eisenoxyd-haltige Auflösung, die beim Abdampfen wieder zersetzt wird. Kupferoxydhydrat wird von der Lösung des Alkargens in grosser Menge aufgenommen. Es bildet sich eine blaue Lösung, die, im luftleeren Raume abgedampft, eine blaue extractartige Masse hinterlässt. Die Auflösung der Kupferverbindung wird beim Kochen zersetzt.

Mit Säuren sind keine Verbindungen bekannt.

Betrachtungen über das Alkarsin und Alkargen.

Das Alkarsin und das Alkargen bieten in mehrfacher Beziehung sehr viel Interesse dar. Sie sind die ersten organischen Verbin-

dungen, in welchen das Arsenik als solches in einer organischen Mischung auftritt, und die Stelle von Sauerstoff, in den Sauerstoff-haltigen, oder vielleicht auch von Stickstoff, in Stickstoffhaltigen organischen Verbindungen vertritt. Sie reihen sich daher den organischen Schwefel-, Selen-, Chlor-, Brom- etc. Verbindungen an. Ebenso wenig als diese Substanzen in ihren organischen Verbindungen durch die bekannten Reagentien angezeigt werden, kann man das Arsenik in dem Alkargen und Alkarsin erkennen. So wie die meisten organischen Verbindungen, lassen auch das Alkarsin und Alkargen verschiedene Ansichten zu, sowohl über ihre Entstehung, als auch über die Art und Weise, wie die Elementarkörper unter einander verbunden sind; Ansichten, von denen öfters weder die eine noch die andere durch directe Untersuchungen bestätigt werden kann.

Da bei der Einwirkung der Wärme auf ein Gemenge der arsenigen Säure und des essigsauren Kalis neben Alkarsin noch Kohlensäure, ölbildendes Gas und metallisches Arsenik überdestilliren, so könnte angenommen werden:

5 At.	Essigsäure	$C_{20}\,H_{30}\,O_{15}$
4 »	arsenige Säure . . .	$O_6\,As_4$
		$C_{20}\,H_{30}\,O_{21}\,As_4$

bilden:

2 At.	Alkarsin	$C_8\,H_{24}\,As_4$
10 »	Kohlensäure . . .	$C_{10}\,O_{20}$
2 »	Oelbildendgas . . .	$C_2\,H_4$
1 »	Wasser	$H_2\,O$
		$C_{20}\,H_{30}\,O_{21}\,As_4$.

Auch wäre möglich, dass durch die Einwirkung der Hitze das essigsaure Kali in Aceton und Kohlensäure zerfalle, und das Alkarsin erst durch die Reaction der arsenigen Säure auf das Aceton sich bilde.

3 At.	Aceton	$C_{15}\,H_{30}\,O_5$
4 »	arsenige Säure . . .	$O_6\,As_4$
		$C_{15}\,H_{30}\,O_{11}\,As_4$

bilden:

2 At.	Alkarsin	$C_8\,H_{24}\,As_4$
5 »	Kohlensäure . . .	$C_5\,O_{10}$
2 »	Oelbildendgas . . .	$C_2\,H_4$
1 »	Wasser	$H_2\,O$
		$C_{15}\,H_{30}\,O_{11}\,As_4$.

Berzelius hält es für wahrscheinlich (Pogg. Ann. XXXXII. 157.), dass das Alkarsin 1 At. Sauerstoff enthält. Die Bildung dieser Substanz würde dann darin bestehen, dass 2 At. Essigsäure und 2 At. arsenige Säure in 4 At. Kohlensäure und 1 At. Alkarsin zerfallen.

2 At. Essigsäure		$C_8 H_{12} O_6$
2 » arsenige Säure	. . .	$O_3 As_2$
		$C_8 H_{12} O_9 As_2$

zerfallen in:

1 At. Alkarsin		$C_4 H_{12} O\ As_2$
4 » Kohlensäure		$C_4\ O_8$
		$C_8 H_{12} O_9 As_2$.

Die Entstehung des Alkargens aus dem Alkarsin erklärt sich einfach durch Aufnahme von 4 oder nach *Berzelius* Ansicht von 3 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser. *Bunsen* spricht die Vermuthung aus (Pogg. Ann. XXXXII. 157.), dass das Alkargen das Hydrat sei von $(C_4 H_{12} As_2) + O_4$, und dass das Hydratwasser durch Wasserstoffsäuren ersetzt werden könne.

Wird die aus den Analysen von *Dumas* und *Bunsen* sich ergebende Zusammensetzung für die richtige gehalten, so könnte das Alkarsin für einen Weingeist gehalten werden, in welchem der Sauerstoff des gewöhnlichen Weingeists durch Arsenik vertreten ist.

$$(C_4 H_{12}) + As_2 = \text{Alkarsin.}$$
$$(C_4 H_{12}) + O_2 = \text{Weingeist.}$$

Und da der Weingeist als aus ölbildendem Gase und Wasser, oder als aus Aether und Wasser bestehend betrachtet werden kann, so lassen sich ähnliche Ansichten auch auf das Alkarsin übertragen. Dasselbe würde dann entweder als eine Verbindung von ölbildendem Gase mit einem aus gleichen Atomen Arsenik und Wasserstoff bestehenden Arsenikwasserstoff, oder als ein Arsenik-haltiger Aether mit Arsenikwasserstoff erscheinen.

$$(C_4 H_8) + 2\, As\, H_2 \text{ oder}$$
$$(C_4 H_{10} As) + As\, H_2.$$

Wird jedoch das spezifische Gewicht der Dämpfe des Alkarsins mit denen des Weingeists verglichen, so ergiebt sich, dass die Bestandtheile des Alkarsins sich in einer doppelt so grossen Verdichtung befinden, wie die im Weingeist. Für das Vorkommen von Arsenikwasserstoff in der Verbindung spricht vielleicht auch die leichte Entzündlichkeit derselben.

Das Verhalten jedoch des Alkarsins, durch Sauerstoffaufnahme sich in Alkargen umzuwandeln, so wie die Eigenschaft des Alkargens, diesen Sauerstoff an reducirende Körper abzugeben und sich wieder in Alkarsin umzuwandeln, giebt der Weingeist-Theorie wenige

Wahrscheinlichkeit, sondern reiht diese beiden Stoffe den unorganischen Verbindungen an. Bis jetzt wenigstens sind mit Ausnahme des Indigo's keine organische Verbindungen bekannt, welche, wenn sie Sauerstoff aufgenommen haben, durch Reduction wieder in die vorige Verbindung zurückgeführt werden könnten. Sollte das Alkargen wirklich ein Hydrat einer Verbindung von $(C_4\,H_{14}\,As_2)\,O_4$ sein, und dieses Hydratwasser durch Wasserstoffsäuren ersetzt werden können, so wäre diess gleichfalls ein merkwürdiges anomales Verhältniss.

Auch in toxikologischer Beziehung zeigt das Alkargen merkwürdige Eigenschaften, welche, wenn auch nicht hierher gehörig, erwähnt zu werden verdienen.

Bunsen äussert sich darüber folgendermassen: »Obgleich das »Alkargen mehr als 78 Procent Arsenik und Sauerstoff in demsel»ben relativen Verhältniss enthält, wie sie in der Arseniksäure »vorhanden sind, so zeigt es dessen ungeachtet gar keine, oder doch »höchst unbedeutende giftige Eigenschaften. Frösche, welchen »kleine Gaben dieser Substanz, selbst bis zu einem Gran, bei»gebracht waren, blieben mehrere Tage gesund und starben erst »längere Zeit darauf. Erwägt man nun, dass die zu dem Versuche »benutzten Thiere eine grosse Empfindlichkeit gegen die metalli»schen Gifte zeigen, dass schon $^1/_{10}$ Gran aufgelöster arsenigen »Säure bei denselben nach weniger als einer Stunde ein Erlöschen »der Lebenskraft nach sich zieht, so wird man das Alkargen nicht »für eine giftige Substanz erklären können. Dieses unerwartete »Verhalten steht übrigens in vollkommenem Einklange mit einer »allgemeinen, aber wenig beachteten Thatsache, die sich in den »pharmakodynamischen Eigenschaften der organischen Stoffe aus»spricht, und in einem der unterscheidenden Merkmale begründet »ist, welche diese unter dem Einflusse der Lebenskraft erzeugten »Substanzen vor den unorganischen voraus haben. Treten nämlich »Stoffe zu unorganischen Verbindungen zusammen, so werden da»durch die pharmakodynamischen Eigenschaften nur modificirt, aber »nicht aufgehoben; vereinigen sie sich hingegen zu organischen, so »gehen diese Eigenschaften verloren. Das Kupfer, das Blei, das »Quecksilber verlieren ihre Wirkungen nicht, welches auch die »löslichen Verbindungen sein mögen, in denen sie sich befinden. »Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff hingegen, die »im Strychnin oder Emetin die heftigsten Gifte bilden, erscheinen »im Kleber oder Eiweiss als vollkommen unschädliche Stoffe. Eine »sehr schöne Bestätigung findet diese Thatsache im Alkargen. »Arsenik ist darin, gleichsam durch organische Verwandtschaft »gebunden, zum unschädlichen Stoffe geworden.«

Wegen der Neuheit des Gegenstandes und wegen der grossen Wahrscheinlichkeit, dass auch noch andere Stoffe, namentlich Phosphor, auf ähnliche Weise wie das Arsenik in organische Verbindungen eintreten können, glaubte ich diesen Gegenstand weitläufiger, als es sonst im Plane des Werkes gelegen, abhandeln zu dürfen.

Buttersäure.

Acidum butyricum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_7 H_{12} O_3$.
Hydrat $C_7 H_{12} O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 72,91. $O = 100$. 909,922.
100 Theile C 59,00. H 8,22. O 32,78.

Die Zusammensetzung ergab sich durch Analyse des wasserfreien buttersauren Baryts. Die Buttersäure wurde auch von *Chevreul* (Ann. de chim. et de phys. XXIII. 23.) analysirt. Nach seiner Untersuchung enthalten 100 Theile C 62,82, H 7,01, O 31,17. Die procentische Zusammensetzung der Buttersäure nach der Analyse des Barytsalzes ist C 60,05, H 8,35, O 31,60.

Die Buttersäure wurde von *Chevreul* entdeckt.

Vorkommen. Im Harne der Menschen (*Berzelius.* Pogg. Ann. XVIII. 84. Dessen Lehrbuch IV. 557.). In der Hautausdünstung von gewissen Stellen des Körpers, so an den Füssen, im Magensaft (*Gmelin* und *Tiedemann.* Die Verdauung. Heidelberg und Leipzig 1826.).

Bildung. Entsteht aus dem Butyrin, eine in der Butter vorkommende fettige Substanz, durch Einwirkung starker Salzbasen.

Darstellung. 1) 1 Theil trockner buttersaurer Baryt (über dessen Darstellung sehe unten Butyrin) wird mit 1,32 Theilen Phosphorsäure von 1,12 spez. Gewicht vermischt. Da die Buttersäure, welche sich anfangs abgescheidet, sich wieder in der Flüssigkeit auflöst, so wird noch 0,12 Phosphorsäure von 1,66 spez. Gewicht zugesetzt. Nach einiger Zeit hat sich die Buttersäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelt und kann abgenommen werden. Zu dem Rückstand wird abermals 0,59 Phosphorsäure von 1,12 spez. Gewicht gesetzt, wodurch noch etwas Buttersäure abgeschieden wird. Aus dem Rückstand wird durch Schütteln mit Aether die noch vorhandene Buttersäure ausgezogen, und durch Verdunsten des Aethers bei gelinder Wärme die Buttersäure gewonnen. 2) 1 Theil buttersaurer Baryt wird mit 0,633 Schwefelsäure von 1,85 spez. Gewicht und 0,633 Wasser vermischt. Die abgeschiedene Buttersäure wird abgegossen.

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Buttersäure wird bei gelinder Wärme im Sandbade destillirt, wo ein brauner Rückstand von zersetzter Buttersäure zurückbleibt. Die erhaltene Buttersäure wird durch Destillation über Chlorcalcium entwässert. *Chevreul.*

Eigenschaften. Die reine Buttersäure erscheint als eine wasserklare ölige Flüssigkeit. Sie besitzt einen durchdringenden sauren Geruch nach ranziger Butter, schmeckt beissend sauer, hintennach süsslich, wie Salpeteräther, und erzeugt einen weissen Fleck auf der Zunge. Ihr spez. Gewicht ist bei 20° 0,976. Bei — 9° bleibt sie noch flüssig. Auf Papier macht sie einen, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fettfleck. Ihr Kochpunkt liegt über 100°. Sie brennt mit hell leuchtender Flamme. In Wasser ist die Buttersäure in allen Verhältnissen löslich. Aus ihrer wässrigen concentrirten Lösung wird sie durch concentrirte Säuren, namentlich durch Phosphorsäure, zum Theil wieder abgeschieden. Ein Gemisch von 2 Theilen Buttersäure und 1 Theil Wasser besitzt ein spez. Gewicht von 1,00287. Auch in wasserfreiem Alkohol und in Aether löst sie sich in allen Verhältnissen. Wird die Buttersäure mit frischem Schweineschmalz vermischt, so bekommt das Gemisch den Geruch und den Geschmack der Butter. Die Säure verdunstet jedoch nach einiger Zeit, und es bleibt dann das reine Schmalz zurück.

Zersetzungen. 1) In freier Luft verdunstet die Buttersäure ohne Zersetzung. Wird sie in Luft-haltigen Gefässen destillirt, so absorbirt sie Sauerstoffgas, dadurch wird ein Theil der Säure zerstört, und es bleibt ein Kohle-haltiger Rückstand.

2) Wird buttersaurer Baryt einer trocknen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaurer Baryt zurück, und in der Vorlage sammelt sich eine ätherische Flüssigkeit, Butyron, an. Zugleich entweicht etwas Kohlenwasserstoff und Kohlensäure.

1 At. Buttersäure	. .	$C_7 H_{12} O_3$
zerfallen in:		
1 At. Butyron	. . .	$C_6 H_{12} O$
1 „ Kohlensäure	. .	$C \quad O_2$
		$C_7 H_{12} O_3$.

3) Salpetersäure mischt sich mit der Buttersäure, ohne sie zu zersetzen.

4) Chlor übt auf die Buttersäure keine Zersetzung aus.

5) Schwefelsäure zersetzt in der Kälte die Buttersäure nicht. Wird die Lösung mit Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich Buttersäure und etwas schweflige Säure, und es bleibt ein unbedeutender kohliger Rückstand.

6) Kalium entwickelt Wasserstoffgas unter Bildung von buttersaurem Kali.

Buttersaure Salze.

Mit den Salzbasen bildet die Buttersäure Salze. Im trocknen Zustande sind sie gewöhnlich geruchlos, im feuchten aber riechen sie nach Butter. Werden die Salze mit Schwefelsäure gemischt, so entwickeln sie augenblicklich dem Geruch nach Buttersäure. Die buttersauren Salze scheinen alle in Wasser löslich zu sein, und besitzen die Fähigkeit zu krystalliren. Es sind nur neutrale Verbindungen bekannt.

Butyron.

$C_6 H_{12} O$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 50,78. $O = 100$. 633,487.

100 Theile C72,45. H 11,81. O 15,74.

Das gefundene Resultat ist C 71,67, H 12,04, O 16,29. Das Butyron wurde von *Kraus* analysirt.

Vorkommen. Findet sich nicht gebildet in der Natur.

Bildung. Bei der Destillation des buttersauren Baryts.

Darstellung. Das bei der Destillation des buttersauren Baryts erhaltene schwach gelblich gefärbte Destillat wird über gebrannten Kalk und über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Dünnflüssig, wasserhell, von angenehm ätherischem Geruch. Leichter als Wasser. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Brennt mit stark leuchtender Flamme.

Zersetzungen. Kalium verhält sich zum Butyron, wie zum Aceton. Es findet eine lebhafte Oxydation statt, ohne Entwicklung von Wasserstoffgas.

Betrachtungen über die Zusammensetzung der Buttersäure und des Butyron.

Die Buttersäure kann wie die Essigsäure als eine Verbindung von Butyron mit Kohlensäure angesehen werden.

1 At.	Butyron	$C_6 H_{12} O$
+ 1 »	Kohlensäure	$C \quad O_2$
= 1 »	Buttersäure	$C_7 H_{12} O_3$,

oder auch als:

1 At.	Essigsäure	$C_4 H_6 O_3$
+ 3 »	Kohlenwasserstoff . .	$C_3 H_6$
= 1 »	Buttersäure	$C_7 H_{12} O_3$,

oder als:

7 Maass	Aetheringas . . .	$C_7 H_{14}$
+ 4 »	Sauerstoffgas . . .	O_4
= 1 At.	Buttersäurehydrat . .	$C_7 H_{14} O_4$.

Das Butyron und Aceton können als Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals betrachtet werden.

Aceton . . $(C_3 H_6) + O$.

Butyron . . $2 (C_3 H_6) + O$.

Butyron = 1 At. Aceton $C_3 H_6 O$ + 3 At. Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$.

B u t y r i n.

Butterfett.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Chevreul* entdeckt (Annal. de chim. et de phys. XXII. 371. Recherches sur les corps gras. 192, 270. 467.).

Vorkommen. In der Butter.

Bildung. Künstliche Erzeugung des Butyrins ist nicht bekannt.

Darstellung. Die von der anhängenden Buttermilch durch Schmelzen, Decantiren und Filtriren gereinigte Butter besteht aus 5 verschiedenen Fetten, aus Stearin, Margarin, Olein, Butyrin, Caprin und Capronin. Wird die Butter geschmolzen und mehrere Tage bei 19° stehen gelassen, so gesteht bei dieser Temperatur das Stearin und Margarin grösstentheils, während die übrigen Fette noch flüssig bleiben. Der flüssige Theil wird durch Pressen und Filtriren vom festen getrennt und mit gleich viel Weingeist von 0,796 spez. Gewicht geschüttelt. Der Weingeist lässt das Olein zum Theil ungelöst, während er das Butyrin, Caprin und Capronin auflöst. Die weingeistige Lösung wird durch Destillation vom Weingeist befreit, und der Rückstand zur Entfernung kleiner Quantitäten Buttersäure mit Bittererde und Wasser geschüttelt. Sodann wird das so gereinigte Butterfett in Weingeist gelöst und durch Verdunsten des letztern ein Gemisch von Olein mit Butyrin, Caprin und Capronin erhalten. Bis jetzt ist noch keine Methode bekannt, diese Fettarten von einander zu trennen.

Eigenschaften. Das auf die angegebene Art erhaltene, noch Caprin, Capronin nebst Olein enthaltende Butyrin erscheint als ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes Oel, welches ohngefähr bei 0° gesteht. Es besitzt bei 19° ein spez. Gewicht von 0,908, den Geruch der erwärmten Butter, und zeigt weder basische noch saure Reaction. Mit kochendem Weingeist mischt es sich in allen Verhältnissen. Die heisse weingeistige Lösung, welche $^1/_5$ Butyrin aufgelöst enthält, trübt sich etwas beim Erkalten; enthält dagegen das Gemenge 12 Theile Fett auf 10 Theile Weingeist, so bleibt dasselbe beim Erkalten vollkommen klar.

Zersetzungen. 1) Eine weingeistige Lösung des unreinen Butyrins wird nach einiger Zeit sauer, indem sich Buttersäure bildet.

Dasselbe erfolgt auch, wenn das Fett längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, und der Geruch der Butter rührt von kleinen Antheilen Buttersäure her.

2) Die Einwirkungen der Salpetersäure, des Chlors, Broms etc. sind nicht bekannt.

3) Schwefelsäure mit dem Fett auf 100° erwärmt, entbindet aus demselben Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure.

4) Starke Salzbasen, wie Kali, zersetzten das unreine Butyrin in Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Oelsäure und etwas Stearinsäure, welche Säuren mit dem Kali in Verbindung treten, und in Oelsüss. 100 Theile Fett liefern so viel Butter-, Capron- und Caprinsäure, dass 26 Theile Barytsalz gebildet werden können. Die Quantität der Oelsäure und Stearinsäure beträgt 80 und die des Oelsüsses 12,5 Prozent.

Trennung der Butter-, Capron- und Caprinsäure von der Oel- und Stearinsäure.

Das Gemenge der verschiedenen Salze, welches bei der Einwirkung des Kalis auf das unreine Butterfett erhalten wird, wird durch Weinsäure zersetzt. Dadurch scheidet sich die Oel- und Stearinsäure ab, und werden abgenommen. Die wässrige Flüssigkeit wird in eine Flasche gebracht, und dieselbe verschlossen, nachdem zuvor so viele Weinsäure zugesetzt worden ist, dass sich Weinstein niederschlägt. Die vom Weinstein getrennte wässrige Flüssigkeit wird destillirt, und die Operation wiederholt, im Falle das erste Destillat beim Abdampfen einen Rückstand hinterlassen sollte. Das erhaltene Destillat, welches aus einer wässrigen Lösung von Buttersäure, Capron- und Caprinsäure besteht, wird mit Barythydrat gesättigt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet.

Trennung der Buttersäure von der Capronsäure und Caprinsäure.

Der im vorigen Abschnitte erhaltene trockne Rückstand besteht aus buttersaurem, capronsaurem und caprinsaurem Baryt gemengt mit kohlensaurem Baryt. Von den 3 ersten Salzen ist der buttersaure Baryt im Wasser am leichtesten (er bedarf nur 2,77 Theile Wasser zur Lösung) und der caprinsaure Baryt am schwersten löslich. Die trockne Masse wird, um die verschiedenen Salze zu trennen, zu wiederholten Malen mit 2,77 Theilen Wasser behandelt. Die ersten Lösungen enthalten besonders den buttersauren, die letzten den caprinsauren Baryt. Durch Abdampfen der verschiedenen Lösungen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren werden die verschiedenen Barytsalze von einander getrennt.

Nach *Berzelius* (Lehrbuch der Chemie, frühere Ausgabe, IV. 556.) wird die Trennung dieser Säuren dadurch sehr erleichtert, wenn ihr gemengtes Barytsalz mit concentrirter Phosphorsäure vermischt wird, wobei sich der grösste Theil der Säuren in Gestalt eines Oeles abscheidet und abgegossen werden kann. Darauf schüttelt man die Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether, welcher die noch übrigen Antheile der Säuren auszieht, verdunstet den Aether, vermischt das ölartige Gemenge mit seinem gleichen Gewicht Wasser, schüttelt es damit um, scheidet die klar gewordene Flüssigkeit ab, und wiederholt diess ein oder mehrere Male. Die erste Lösung enthält fast nur Buttersäure, die beiden folgenden enthalten etwas Capronsäure, und der übrige ungelöste Theil ist ein Gemenge von Capron- und Caprinsäure, nebst einer Spur Buttersäure. Durch Sättigung mit Baryt lassen sich alsdann die dadurch gebildeten Salze weit leichter von einander trennen.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Butyrins.

Es lässt sich mit Bestimmtheit annehmen, dass, wenn das Butyrin in vollkommen reinem Zustande erhalten werden könnte, bei seiner Behandlung mit Kali blos Buttersäure und Oelsüss gebildet würde. Es kann daher das Butyrin selbst als eine chemische Verbindung von Buttersäure mit Oelsüss betrachtet werden. Diese Ansicht wird bei Betrachtung der Fette im Allgemeinen näher beleuchtet werden.

Baldriansäure.

Acidum valerianicum. Valeriansäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{10}\,H_9\,O_3$.
Hydrat $C_{10}\,H_9\,O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 94,30. $O = 100$. 1176,68.
100 Theile C 64,959. H 9,544. O 25,497.

Ettling analysirte das Hydrat, das Baryt- und Silbersalz. (Ann. der Pharm. VI. 176.)

Die Baldriansäure wurde von *Pentz* entdeckt und von *Grote*, *Brandes*, *Winkler*, vorzüglich aber von *Tromsdorff* untersucht. (Ann. der Pharm. l. c.)

Vorkommen. Ob sie schon gebildet in der Baldrianwurzel vorhanden ist, oder erst durch Einwirkung von Wasser bei der Destillation aus einer eigenthümlichen in der Wurzel vorkommenden organischen Substanz gebildet wird, ist nicht untersucht. Doch ist das letztere sehr wahrscheinlich.

Bildung. Die Baldriansäure konnte bis jetzt blos aus der Baldrianwurzel erhalten werden.

Darstellung. Die Baldriansäure wird durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Das zuerst Uebergehende ist nur sehr schwach sauer; eine stärkere Säure destillirt erst später. Es ist daher am vortheilhaftesten, nach einiger Zeit die Destillation zu unterbrechen, den Rückstand auszupressen und die so erhaltene Flüssigkeit für sich zu destilliren. Auch kann der Rückstand, um das Brenzlichwerden zu verhindern, mit Wasser verdünnt und von Neuem destillirt werden. Das Destillat wird vom Baldrianöl getrennt, mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann bis zur Trockne abgedampft. Der trockne Rückstand wird mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten; die obere ist eine gesättigte Auflösung von Baldriansäure in Wasser; die untere ölige ist Baldriansäure, in welcher etwas Wasser aufgelöst ist. Wird diese ölige Säure für sich destillirt, so geht zuerst eine wasserhaltige Säure, und später, wenn der Siedpunkt auf 132° gestiegen ist, das reine Hydrat über. Wird die Säure über Chlorcalcium rectificirt, so scheint ein Theil eine Zersetzung zu erleiden; zugleich entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure.

Eigenschaften. Die reine Baldriansäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, besitzt eine dünne, ölige Consistenz, riecht dem Baldrianöl ähnlich, aber doch eigenthümlich süsslich, schmeckt ungemein scharf, sehr sauer, widrig, zuletzt süsslich, macht auf Papier Oelflecke, die in der Wärme vollständig verschwinden, lässt sich, etwas erwärmt, leicht entzünden, brennt mit leuchtender Flamme, ohne Rauch und hinterlässt keinen Rückstand. Bei + 10° besitzt sie ein spez. Gewicht von 0,944, bleibt bei — 20° noch flüssig und siedet bei 132°. Vor dem Sieden raucht sie stark. Sie röthet Lakmus; aber die Röthung verschwindet vollkommen an warmer Luft. Sie bedarf 30 Theile Wasser von 12° zur vollständigen Auflösung; dagegen kann sie 20 Prozent ihres eigenen Gewichtes Wasser aufnehmen, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren. In Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniss. Wasser trübt anfangs diese Lösung, giebt aber bei fernerm Zusatz eine klare Flüssigkeit. Auch in Essigsäure, von 1,017 spez. Gewicht, ist sie leicht und in jedem Verhältniss löslich. Sie löst Kampfer auf.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Auflösung der Baldriansäure scheint an der Luft keine Zersetzung zu erleiden.

2) Für sich erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Veränderung. Mehrere baldriansaure Salze, wie z. B. das Kalisalz, schmelzen in hoher Temperatur ohne eine Zersetzung zu erleiden; werden sie

über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht anfangs reine Baldriansäure über, später aber erfolgt vollständige Zersetzung. Wird neutraler baldriansaurer Kalk, mit gleichen Theilen Kalkhydrat gemengt, einer trocknen Destillation unterworfen, so geht bei vorsichtigem Erhitzen eine ätherische Flüssigkeit über, und es bleibt kaum durch Kohle gefärbter kohlensaurer Kalk zurück. Die übergegangene Flüssigkeit ist das Valeron.

	1 At. Baldriansäure .	$C_{10}\,H_{18}\,O_3$
zerfällt in:		
	1 At. Valeron . . .	$C_8\,H_{18}\,O$
	1 » Kohlensäure . .	$C\quad O_2$
		$C_{10}\,H_{18}\,O_3$.

3) Salpetersäure, selbst rauchende, übt auf die Baldriansäure keine zersetzende Wirkung aus.

4) Chlorgas in die Baldriansäure geleitet, bildet selbst beim Kochpunkt der Säure keine Spur von Chlorwasserstoffsäure. Der Rückstand ist unveränderte Baldriansäure.

5) Brom verhält sich ganz wie Chlor; es wird in grosser Menge gelöst.

6) Iod wird ruhig von der Baldriansäure aufgelöst, und durch Wasser wieder grösstentheils ausgeschieden. Wird die Lösung destillirt, so geht nach *Trommsdorff* ein Gemenge von Iodwasserstoff und Baldriansäure nebst etwas freiem Iod über.

7) Von rauchender Schwefelsäure wird sie dunkelgelb gefärbt und beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Ob sich zugleich Essigsäure bildet, ist nicht bekannt.

Kalium oxydirt sich auf Kosten des Hydratwassers unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und bildet baldriansaures Kali.

Baldriansaure Salze.

Die Baldriansäure gehört zu den schwächern organischen Säuren, und wird sowohl von der Essigsäure als Bernsteinsäure aus ihren Verbindungen ausgeschieden. Dagegen scheidet sie die Benzoesäure aus. Die baldriansauren Salze besitzen alle den eigenthümlichen süsslichen Geruch der Säure, nur in einem schwächern Grade. Auch ihr Geschmack ist süss und erinnert an den Nachgeschmack der Säure. Die Salze fühlen sich fettig an, und aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung wird die Baldriansäure durch stärkere Säuren als ölige Säure, welche auf dem entstandenen neuen Salze schwimmt, ausgeschieden.

Die baldriansauren Salze scheinen fast alle in Wasser löslich zu sein, so das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Strontian-,

Bittererde-, Manganoxydul-, Eisenoxydul-, Bleioxydalsalz etc. Die baldriansauren Salze krystallisiren zum Theil, theils trocknen sie zu Gummi-ähnlichen Massen ein, wie z. B. das Kalisalz. Werden sie rasch eingedampft, so krystallisiren sie nicht, sondern bilden klebrige Massen, beim freiwilligen Verdunsten bilden sich in der Regel Krystalle.

Die Baldriansäure bildet neutrale und basische Salze, so namentlich mit dem Bleioxyd. Saure Verbindungen sind nicht bekannt. Nur mit dem Ammoniak giebt sie ein saures Salz; neutrales baldriansaures Ammoniak wird durch Stehen an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak sauer; es ist sublimirbar.

Valeron.

$C_9\,H_{18}\,O$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 71,17. $O = 100$. 823,795.

100 Theile C 76,41. H 12,48. O 11,11.

Vorkommen. Das Valeron ist noch nicht in der Natur aufgefunden worden.

Bildung. Bei der trocknen Destillation des basisch baldriansauren Kalks.

Darstellung. Das bei der trocknen Destillation des basisch baldriansauren Kalks erhaltene Destillat wird einigemal über gebrannten Kalk und zuletzt über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Das Valeron stellt eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit dar, von angenehmem, ätherischem, etwas Baldrian-ähnlichem Geruch. Sein Siedpunkt liegt ohngefähr bei 100°. Es ist leichter als Wasser und in demselben unlöslich; dagegen löst es sich in Alkohol und Aether. Es ist vollkommen neutral und verbrennt mit hell leuchtender, russender Flamme.

Zersetzungen. Wird das Valeron mit Kalium zusammengebracht, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, als bei der Einwirkung desselben Metalls auf Aceton. Es wird dem Valeron Sauerstoff entzogen, und eine ähnliche Substanz, wie bei der gleichen Zersetzung des Acetons, erhalten. Nur ist die Einwirkung des Kaliums minder lebhaft als beim Aceton. Wasserstoff wird nicht entwickelt.

Betrachtungen über die Baldriansäure und das Valeron, und Vergleichung mit der Essigsäure und dem Aceton und der Buttersäure und dem Butyron.

Das Valeron entsteht aus der Baldriansäure auf gleiche Weise, wie das Aceton aus der Essigsäure. So wie die letztere als eine Verbindung von Aceton mit Kohlensäure betrachtet werden kann,

lässt sich die Baldriansäure als eine Verbindung von Valeron mit Kohlensäure ansehen.

Denn 1 At.	Valeron . . .	$C_9\ H_{18}\ O_1$
+ 1 »	Kohlensäure .	$C\ \ O_2$
= 1 »	Baldriansäure .	$C_{10}\ H_{18}\ O_3$.

Valeron, Butyron und Aceton können, wenn das Verhalten dieser Körper zum Kalium berücksichtigt wird, als verschiedene Oxyde eines gemeinschaftlichen Radicals betrachtet werden.

$$\text{Aceton} = (C_3\,H_6) + O.$$
$$\text{Butyron} = 2\,(C_3\,H_6) + O.$$
$$\text{Valeron} = 3\,(C_3\,H_6) + O.$$

Alle drei Körper geben an das Kalium ihren Sauerstoff ab, und werden wahrscheinlich in denselben Kohlenwasserstoff reducirt.

Auch können die Buttersäure und die Baldriansäure als Verbindungen der Essigsäure mit Kohlenwasserstoff gehalten werden.

1 At.	Essigsäure . . .	$C_4\ H_6\ O_3$
+ 3 »	Kohlenwasserstoff.	$C_3\ H_6$
= 1 »	Buttersäure . . .	$C_7\ H_{12}\ O_3$.
1 At.	Essigsäure . . .	$C_4\ H_6\ O_3$
+ 6 »	Kohlenwasserstoff	$C_6\ H_{12}$
= 1 »	Baldriansäure . .	$C_{10}\ H_{18}\ O_3$.

Ebenso können Butyron und Valeron für Verbindungen von Aceton mit Kohlenwasserstoff gehalten werden.

1 At.	Aceton	$C_3\ H_6\ O$
+ 3 »	Kohlenwasserstoff .	$C_3\ H_6$
= 1 »	Butyron	$C_6\ H_{12}\ O$.
1 At.	Aceton	$C_3\ H_6\ O$
+ 6 »	Kohlenwasserstoff .	$C_6\ H_{11}$
= 1 »	Valeron	$C_9\ H_{18}\ O$.

Jedoch gilt für diese Betrachtung das Gleiche, was bereits bei der Essigsäure angeführt wurde.

Auf gleiche Weise, wie *Mitscherlich* die krystallisirte Essigsäure für die eigentliche Säure hält, können die ölige Baldriansäure und Buttersäure für die wirklichen Säuren gehalten werden. Nach *Mitscherlich*'s Ansicht würden sodann bestehen:

		Maass			Maass	
Die Essigsäure	=	4	Aetheringas	+	4	Sauerstoffgas.
» Buttersäure	=	7	»	+	4	»
» Baldriansäure	=	10	»	+	4	»

Einige Untersuchungen, welche mit der Baldrianwurzel vorgenommen wurden, scheinen zu der Ansicht zu führen, dass in derselben ein eigenthümliches Fett, aus Baldriansäure und Glycerin bestehend, enthalten sei, welches schon durch höhere Temperatur zersetzt werde. Werden die Wurzeln mit kaltem Aether in der Realschen Presse ausgezogen, so entsteht eine schwach gefärbte Tinctur, welche kaum Spuren einer Säure enthält. Durch Extraction der mit Aether behandelten Wurzeln mit kaltem Weingeist wird gleichfalls sehr wenig Baldriansäure gewonnen. Werden aber hierauf die Wurzeln mit Weingeist ausgekocht, so schlagen sich während des Erkaltens der weingeistigen filtrirten Flüssigkeit eine Menge weisser Flocken nieder, welche sich wie ein Stearinfett verhalten, sich durch Kali verseifen lassen, unter Abscheidung von Oelsüss. Wird die vom Stearinfett getrennte weingeistige Flüssigkeit zuerst mit ein wenig Kali gekocht, und dann mit etwas Phosphorsäure destillirt, oder wird dieselbe auch für sich, ohne vorherige Behandlung mit Kali etc., einer Destillation unterworfen, so enthält das Destillat, im Vergleich zur angewandten Wurzel, eine nicht unbedeutende Menge Baldriansäure.

Das in der Baldrianwurzel vorkommende flüchtige Oel scheint in keinem Zusammenhange mit der Baldriansäure zu stehen. Dasselbe besteht nach einer mit der grössten Vorsicht unternommenen Analyse aus $C_{30}\,H_{48}\,O$, eine Formel, welche weder durch Aufnahme von Sauerstoff noch von Wasser mit der Zusammensetzung der Baldriansäure in Zusammenhang gebracht werden kann. Das zur Analyse verwandte Baldrianöl war selbst bereitetes. Das Nähere über dasselbe wird später mitgetheilt werden.

Delphinsäure.

Acidum delphinicum. Phocensäure. Acidum phocenicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{10}\,H_{18}\,O_3$.
Hydrat $C_{10}\,H_{18}\,O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 94,30. $O = 100$. 1176,68.
100 Theile C 64,959. H 9,544. O 25,497.

Von *Chevreul* entdeckt und analysirt. Er fand in 100 Theilen C 65,00, H 8,28, O 26,75 (Ann. de chim. et de phys. XXIII. 22. Schweigger's Journal XXXVIIII. 179.).

Vorkommen. Die Delphinsäure findet sich im Oel des Delphinus globiceps und im Fischthran; ferner in den reifen Beeren von Viburnum opulus.

Bildung. Bei der Behandlung des Delphinöls mit kaustischen Alkalien bildet sich delphinsaures Kali.

Darstellung. Aus dem delphinsauren Baryt wird die Delphinsäure auf ähnliche Weise gewonnen, wie die Buttersäure aus dem buttersauren Baryt. 1) 100 Theile trockner delphinsaurer Baryt und 20,5 Theile wässrige Phosphorsäure von 1,12 spez. Gewicht werden in einer engen Röhre mittelst eines Platindrathes umgerührt. Es bildet sich phosphorsaurer Baryt, welcher zu Boden fällt, und eine wässrige Flüssigkeit, in welcher Delphinsäure und saurer phosphorsaurer Baryt aufgelöst ist, über welchen sich eine Schicht Delphinsäure befindet. Diese wird mit einem Stechheber abgenommen und bei gelinder Wärme destillirt. Es bleibt ein bräunlicher Rückstand von zersetzter Delphinsäure. Das Destillat besteht aus einer wässrigen Lösung von Delphinsäure, über welche reine Delphinsäure sich befindet. Diese wird abgenommen und durch Destillation über Chlorcalcium von Wasser befreit. 2) Statt Phosphorsäure kann der delphinsaure Baryt auch mit Schwefelsäure zerlegt werden. Auf 100 Theile Barytsalz werden 33,4 Schwefelsäure angewandt.

Eigenschaften. Die Delphinsäure ist in ihrem reinen Zustande farblos und dünnflüssig, besitzt bei 28° ein spez. Gewicht von 0,932. Sie siedet über 100° und verdampft unverändert. Bei — 9° bleibt sie noch flüssig. Sie besitzt einen starken gewürzhaften Geruch nach Buttersäure und altem Delphinöl; schmeckt brennendsauer, hintenher gewürzhaft, nach Reinettenäpfeln, und hinterlässt auf der Zunge einen weissen Fleck. Sie röthet stark Lakmus. Die Delphinsäure löst sich in 18 Theilen Wasser von 30°. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch concentrirte Phosphorsäure zum Theil abgeschieden. Sie brennt mit russender Flamme.

Zersetzungen. 1) Die Auflösung der Delphinsäure in Wasser zersetzt sich allmälig in Berührung mit der Luft, und nimmt den Geruch des mit Fischthran eingeschmierten Leders an.

2) Bei der Destillation in lufthaltigen Gefässen zersetzt sie sich zum Theil. Es bildet sich eine neue Substanz, welche sich durch einen gewürzhaften Geruch auszeichnet, und durch Erhitzen mit Bleioxyd abgeschieden werden kann.

3) Werden delphinsaure Salze, namentlich das Barytsalz, einer trocknen Destillation unterworfen, so entwickeln sich gasförmige Substanzen und ein flüchtiges, flüssiges Destillat, Delphinon, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt.

	1 At. Delphinsäure .	$C_{10}\,H_{18}\,O_3$
zerfällt in:		
	1 At. Delphinon . .	$C_9\,H_{18}\,O$ (?)
	1 » Kohlensäure .	$C\,O_2$
		$C_{10}\,H_{18}\,O_3$.

4) Kalte Salpetersäure von 1,23 sp. Gewicht löst die Delphinsäure ohne Zersetzung auf.

5) Die Einwirkung des Chlors und Broms ist nicht bekannt.

6) Schwefelsäure löst bei 15° die Delphinsäure unter Wärme-Entwicklung, aber ohne Zersetzung auf; durch Zusatz von Wasser wird wieder ein Theil Säure unverändert abgeschieden. Wird aber die Lösung der Delphinsäure auf 100° erhitzt, so entwickeln sich schweflige Säure, Delphinsäure und eine angenehm gewürzhaft riechende Materie; im Rückstand bleibt viele Kohle.

Delphinsaure Salze.

Die delphinsauren Salze sind bei 100° geruchlos. Werden sie aber mit einer Säure, selbst mit Kohlensäure, zusammengebracht, so entwickeln sie beim Erwärmen den Geruch der Säure. Die delphinsauren Salze scheinen alle in Wasser löslich zu sein, und einige, wie das Kali- und Natronsalz, zerfliessen an der Luft. Sie sind zum Theil krystallisationsfähig.

Delphinon.

$C_9 H_{18} O$ (?).

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 71,17. $O = 100$. 823,795.

100 Theile C 76,41. H 12,48. O 11,11.

Von *Chevreul* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. XXII. 374.).

Bildung. Entsteht bei der trocknen Destillation der delphinsauren Salze.

Darstellung. Das bei der Destillation erhaltene unreine Delphinon wird durch Destillation über Kalk und Clorcalcium gereinigt.

Eigenschaften. Leichter als Wasser, dünnflüssig, besitzt ganz den Geruch des Butyrons.

Zersetzungen. Kalium oxydirt sich im Delphinon, wie im Butyron.

Delphinin.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Delphinöl, *Phocenin.*

Vorkommen. Im Delphinöl, im Fischthran, in den Beeren von Viburnum opulus.

Darstellung. Delphinöl ist, wie die Butter, ein Gemenge von verschiedenen Fetten. Wird dasselbe mit gleichen Theilen Weingeist behandelt, so löst sich in demselben hauptsächlich das Delphinin. Wird die weingeistige Lösung abgedampft und der Rückstand wieder mit kaltem Weingeist behandelt, so bleibt nach dessen

Verdunstung das Delphinin aber immer noch gemengt mit Olein zurück. Die Delphinsäure, welche sich während der Abscheidung gebildet hat, wird durch Bittererde entfernt.

Eigenschaften. Das unreine Delphinin ist bei + 17° völlig flüssig, besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und bei 17° ein spez. Gewicht von 0,954. Es reagirt nicht sauer, und ist sehr leicht in Weingeist löslich.

Zersetzungen. 1) Eine weingeistige Lösung von Delphinin wird nach einiger Zeit etwas sauer und enthält dann etwas Delphinsäure.

2) Wird das Delphinin mit gleich viel Schwefelsäure auf 100° erhitzt und das Gemisch sich selbst überlassen, so entwickelt sich nach mehreren Tagen der Geruch nach Delphinsäure und schwefliger Säure. Wird die Masse mit Wasser in Berührung gebracht, so enthält diese Schwefelsäure, Delphin(?)schwefelsäure, Delphinsäure und Oelsüss.

3) Alkalien zersetzen das Delphinin und bilden delphin- und ölsaure Salze. 100 Theile Delphinin liefern 32,82 Theile Delphinsäure, 59,00 Oelsäure und 15,00 Theile Oelsüss.

Trennung der Delphinsäure von der Oelsäure, und Darstellung des delphinsauren Baryts.

Die Trennung der Delphinsäure von der Oelsäure, welche beide Säuren bei der Einwirkung der Alkalien auf das Delphinin gebildet werden, geschieht nach derselben Methode, nach welcher die Buttersäure von der Oelsäure getrennt wird (S. Buttersäure.). Der delphinsaure Baryt wird durch Sättigen der wässrigen Delphinsäure mit Barythydrat gewonnen.

Betrachtungen über die Zusammensetzung der Delphinsäure und des Delphinins.

Nach der Untersuchung von *Chevreul* enthält die Delphinsäure in 100 Theilen C 65,00, H 8,25, O 26,75. Diese entspricht der Formel $C_{10} H_{16} O_3$. Eine Analyse des Delphinons gab jedoch Resultate, welche fast ganz genau mit den beim Valeron erhaltenen übereinstimmten. Diess ist die Ursache, warum die obige Formel gewählt wurde. Sollte sich durch erneuerte Untersuchungen diese Formel als die richtige ausweisen, so wäre die Delphinsäure ganz gleich zusammengesetzt wie die Valeriansäure. Könnte das Delphinin in vollkommen reinem Zustande erhalten werden, so würden bei der Einwirkung des Kalis auf dasselbe sicherlich nur Delphinsäure und Oelsüss erhalten werden. Das Delphinin kann daher als eine Verbindung beider Körper betrachtet werden. (Siehe Fette.)

Capronsäure.

Acidum capronicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{12} H_{18} O_3$.
Hydrat $C_{12} H_{18} O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 106,56. $O = 100$. 1330,535.
100 Theile C 68,57. H 8,57. O 22,86.

Die Capronsäure wurde von *Chevreul* entdeckt und analysirt. Die Resultate seiner Analyse sind: C 68,33, H 9,00, O 22,67. (Ann. de chim. et de phys. XXIII. 22.)

Vorkommen. In der Butter.

Bildung. Entsteht bei Einwirkung von Kali auf das Capronin-haltige Butterfett. (S. Butyrin S. 118.)

Darstellung. Die Capronsäure wird aus dem capronsauren Baryt gewonnen. 1 Theil wird in einem engen Glascylinder mit 0,296 Schwefelsäure und 0,296 Wasser übergossen. Nach 24 Stunden wird die abgeschiedene Säure abgegossen, und wenn sie frei ist von Schwefelsäure, über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Die Capronsäure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche bei 26° ein spez. Gewicht von 0,922 besitzt. Bei — 9° wird sie noch nicht fest, und ihr Siedpunkt liegt über 100°. Sie besitzt einen Geruch nach Schweiss, schmeckt stark sauer, hintennach süsslich wie Salpeternaphta, und hinterlässt auf der Zunge einen weissen Fleck. Sie röthet stark Lakmus. Sie ist bei 7° in 96 Theilen Wasser löslich. In Weingeist löst sie sich in allen Verhältnissen.

Zersetzungen. Ihr Verhalten bei der Destillation, zur Schwefelsäure und Salpetersäure ist ganz gleich dem der Buttersäure gegen dieselben Reagentien.

Die Destillationsprodukte der capronsauren Salze sind nicht bekannt.

Capronsaure Salze.

Die capronsauren Salze kommen in ihren Eigenschaften mit den buttersauren und delphinsauren überein. Sie sind noch wenig untersucht.

Ueber das Capronin und die Darstellung des capronsauren Baryts sehe Butyrin (S. 119.). Das Capronin verhält sich zur Capronsäure, wie das Butyrin zur Buttersäure.

Caprinsäure.

Acidum caprinicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{18} H_{28} O_3$.
Hydrat $C_{18} H_{28} O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 148,34. $O = 100$. 1850,54.
100 Theile C 73,97. H 9,59. O 16,44.

Von *Chevreul* entdeckt und analysirt. Seine Resultate sind C 74,00, H 9,75, O 16,25. (Ann. de chim. et de phys. XXIII. 22.)

Vorkommen. In der Butter.

Bildung. Durch Einwirkung von Kali auf Caprinfett.

Darstellung. Aus dem caprinsauren Baryt wird die Caprinsäure ganz auf gleiche Weise erhalten wie die Capronsäure aus dem capronsauren Baryt. 1 Theil caprinsaurer Baryt bedarf 0,475 Schwefelsäure zur Ausscheidung.

Eigenschaften. Die Caprinsäure ist bei niedriger Temperatur fest und besteht aus feinen Nadeln. Sie schmilzt bei + 18° und gesteht bei + 15°. In verschlossenen Gefässen jedoch kann sie bis auf 11,5° abgekühlt werden ohne zu gestehen. Wird aber Luft zugelassen, so gesteht sie augenblicklich. Bei 18° besitzt sie ein spez. Gewicht von 0,9103. Sie kocht über 100° und verdampft unverändert. Sie besitzt einen Geruch nach Schweiss, schmeckt stark sauer und hintennach süss. 1000 Theile Wasser lösen bei 21° 1 Theil Säure auf. In Weingeist ist sie in allen Verhältnissen löslich.

Zersetzungen. Die Zersetzungen der Caprinsäure sind nicht bekannt. Caprinsaurer Baryt giebt bei der trocknen Destillation ein rothgelbes Oel, welches zum Theil erstarrt (Caprinon?).

Caprinsaure Salze.

Die caprinsauren Salze gleichen den capronsauren; sie sind aber noch wenig untersucht.

Ueber das Caprinin und über die Darstellung des caprinsauren Baryts sehe Butyrin (S. 119.). Das Caprinin verhält sich zur Caprinsäure, wie das Butyrin zur Buttersäure.

Hircinsäure.

Acidum hircinicum.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Chevreul* entdeckt. (Ann. de chim. XXIII. 21.)

Vorkommen. Im Bocktalg findet sich ein eigenthümliches Fett, das *Hircin*, welches sich zur Hircinsäure verhält, wie das Butyrin zur Buttersäure.

Bildung. Bei der Einwirkung von Kali auf Bocktalg.

Darstellung. Aus der Verbindung, welche durch Einwirkung des Kali's auf Bocktalg erhalten wird, wird die Hircinsäure auf gleiche Weise gewonnen, wie aus dem Delphinöl die Delphinsäure.

Eigenschaften. Die Hircinsäure ist bei 0° noch flüssig. Sie ist in Wasser wenig, dagegen leicht in Weingeist löslich. Sie besitzt einen bockartigen Geruch, vermischt mit dem der Essigsäure.

Die *Zersetzungen* und die *Verbindungen* der Hircinsäure sind kaum untersucht. Das reine *Hircin* ist nicht bekannt.

Crotonsäure.

Acidum crotonicum. Jatropheasäure.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt. (Journ. Pharm. IV. 289. *Buchner*'s Repertorium VI. 300. XIX. 185.)

Vorkommen. In dem Oel von dem Saamen von *Croton tiglium.*

Darstellung. Crotonöl wird mit Kali auf gleiche Weise behandelt, wie das Delphinöl. Aus den Kaliverbindungen wird auf gleiche Weise crotonsaurer Baryt dargestellt, wie aus den Verbindungen des Delphinöls der delphinsaure Baryt. Statt reines Crotonöl kann auch der Crotonsaamen mit Kali gekocht werden. Aus dem crotonsauren Baryt wird die Säure durch Destillation mit Phosphorsäure gewonnen, indem die sich entwickelnden Dämpfe in eine auf — 5° erkaltete Röhre geleitet werden, in welcher sie erstarren.

Eigenschaften. Die Crotonsäure ist ölartig und erstarrt bei — 5°. Sie ist sehr flüchtig, verdampft schon wenige Grade über 0 und verbreitet dann einen durchdringenden, ekelerregenden, die Augen und Nase stark reizenden Geruch. Ihr Geschmack ist scharf, sie verursacht Entzündungen und wirkt giftig. (Nach *Caventou* soll jedoch die reine Säure nicht scharf sein, sondern die scharfen Eigenschaften sollen von einem andern Stoffe herrühren.)

Die crotonsauren Salze sind geruchlos. Das Kalisalz krystallisirt. Das Barytsalz ist sehr leicht löslich. Kupfer-, Blei- und Silbersalze geben mit crotonsaurem Ammoniak weisse Niederschläge.

Sabadillsäure.

Acidum sabadillicum.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Pelletier* and *Caventou* entdeckt. (Gilbert's Annal. LXV. 355. Ann. de chim. et de phys. XIV. 69.)

Vorkommen. Die Sabadillsäure findet sich in dem Oele, welches aus dem Samen von Veratrum sabadilla durch Aether ausgezogen wird.

Darstellung. Das Oel wird mit Kali verseift, und aus der erhaltenen Verbindung der sabadillsaure Baryt dargestellt, wie aus dem Delphinöl der delphinsaure Baryt. Das Barytsalz wird in einer Retorte mit Phosphorsäure destillirt, wobei die abgeschiedene Sabadillsäure in weissen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt.

Eigenschaften. Die Sabadillsäure schmilzt bei + 20° und sublimirt einige Grade darüber. Der Geruch der Sabadillsäure ist

ähnlich der Buttersäure. Sie ist in Aether, Alkohol und in Wasser löslich.

Ricintalgsäure. Ricinölsäure. Ricinussäure.

100 Theile Ricintalgsäure C 70,5. H 10,91. O 18,59.
100 » Ricinussäure C 73,56. H 9,86. O 16,58.

Bei dieser Analyse ist das Hydratwasser der Säure mit eingerechnet.

Die Zusammensetzung der Ricinölsäure ist nicht bekannt.

Die Atom-Gewichte sind nicht bekannt.

Bussy und *Lecanu* haben die genannten 3 Säuren entdeckt. (Journ. de Pharm. XIII. 57.)

Bildung. Bei der Einwirkung des Kalis auf Ricinusöl bilden sich, neben Oelsüss, 3 Säuren, nämlich Ricintalgsäure, Ricinölsäure und Ricinussäure, deren Gesammtquantität 94 Prozent beträgt. Dieselben Säuren entstehen auch bei der Destillation des Ricinöls neben Essigsäure und Brenzöl.

Darstellung der genannten Säuren. Die Seife, welche durch Einwirkung des Kalis auf Ricinuöl in Gestalt einer durchsichtigen, zähen, in Wasser vollkommen auflöslichen Masse erhalten wird, wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Säuren werden abgenommen und mit reinem Wasser ausgewaschen. Es bleibt ein rothgelbes, geruchloses Oel von sehr scharfem Geschmack. Wird dieses Oel mehrere Stunden bei einer Temperatur von + 10 bis 18° stehen gelassen, so setzt sich aus demselben die Ricintalgsäure in fester Gestalt ab. Aus der ölartigen Flüssigkeit, aus welcher sich die Talgsäure abgesetzt hat, gewinnt man die Ricinussäure, wenn dieselbe in einer kleinen Retorte so lange destillirt wird, bis der 7te Theil übergegangen ist. Das destillirte Produkt besteht grösstentheils aus Ricinussäure, jedoch gemengt mit Ricinölsäure. Da die Ricinussäure bei + 10° fest ist, so kann sie durch Pressen zwischen Papier von der Ricinölsäure getrennt werden. Die Ricinölsäure zieht in das Papier und kann durch Kochen mit Alkohol wieder demselben entzogen werden. Wird der Weingeist verdunstet, so bleibt die Ricinölsäure zurück.

Eigenschaften der Ricintalgsäure. Aus der kochenden Auflösung in Alkohol krystallisirt die Ricintalgsäure in perlmutterglänzenden, sich zart anfühlenden Schuppen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unauflöslich, aber auflöslich in ihrem halben Gewicht kochenden Alkohol. Die Auflösung röthet stark Lakmus. Die Ricintalgsäure schmilzt etwas über 130°, und bei der Destillation geht ein Theil davon unverändert über. Mit den Basen bildet sie Salze, welche mit den talgsauren Salzen sehr übereinkommen.

Eigenschaften der Ricinölsäure. Diese Säure erscheint als ein gelbes Oel von schwachem Geruch und stark saurem Geschmack. Bei einigen Graden unter 0° wird sie fest. Sie ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol aber mischt sie sich in allen Verhältnissen. Mit der Bittererde und dem Bleioxyd bildet sie in Weingeist lösliche Salze.

Eigenschaften der Ricinussäure. Die Ricinussäure schmilzt bei 22° und destillirt bei etwas höherer Temperatur. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Aether und Weingeist. Die alkoholische Lösung wird von Wasser getrübt, in der Siedhitze aber wird sie, wenn die Menge des zugesetzten Wassers nicht zu gross ist, wieder wasserhell.

Das *Palmin*, welches durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ricinusöl gebildet wird, und die *Palminsäure* werden bei den Fetten erwähnt.

T a l g s ä u r e.

Acidum stearinicum. Stearinsäure. Von στεαρ, Talg.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{70} H_{134} O_5$.
Talgsäurehydrat $C_{70} H_{134} O_5 + 2$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 536,10. $O = 100$. 6686,576.
100 Theile C 79,963. H 12,474. O 5,563.

Von *Chevreul* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. LXXXVIII. 225. Recherches sur les corps gras 21.) und analysirt. Die Analyse gab C 80,145, H 12,478, O 7,377. Seine Formel ist $C_{70} H_{134} O_5$.

Vorkommen. Im Stearin. In den Fettleichen.

Bildung. Durch Einwirkung von starken Salzbasen wie Kali auf Stearin und Stearin-haltige Fette, namentlich Hammeltalg, bilden sich stearinsaure Salze und Oelsüss. Diese Säure wird auch bei der trocknen Destillation der genannten Fette und bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf dieselbe gebildet. (*Braconnot.*)

Darstellung. Am reinsten wird die Talgsäure gewonnen, wenn chemisch reines Stearin mit reinem Kali verseift und die erhaltene Seife, in Wasser gelöst, durch erwärmte verdünnte Salzsäure zersetzt wird. Die abgeschiedene Talgsäure wird mit Wasser ausgewaschen, dann in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure in weissen Blättchen heraus.

Aus dem Hammeltalg wird sie nach *Chevreul* gewonnen wie folgt: 4 Theile Hammeltalg, 1 Theil Kalihydrat und 4 Theile Wasser werden durch Kochen verseift. Die erhaltene Seife wird in 6 Theile warmem Wasser gelöst, zu der erhaltenen Lösung noch

45 Theile kaltes Wasser gefügt und das Ganze bei einer Temperatur von 15° stehen gelassen. Nach einiger Zeit setzen sich Blättchen von doppelt talgsaurem Kali, gemengt mit etwas doppelt margarinsaurem und ölsaurem Kali, zu Boden. Die darüber stehende Flüssigkeit wird genau mit einer Säure gesättigt, wieder mit Wasser verdünnt und so abermals doppelt talgsaures Kali gewonnen. Wird diese Operation noch einigemal wiederholt, so bleibt in der Auflösung blos ölsaures Kali. Das gewonnene doppelt talgsaure Salz wird einigemal ausgewaschen, dann getrocknet und in 20—24 Theilen kochendem Weingeist gelöst. Während des Erkaltens scheidet sich doppelt talgsaures Kali, gemengt mit wenig margarinsaurem, aus. Durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Weingeist wird das margarinsaure Kali vom talgsauren befreit. Das reine talgsaure Kali wird durch reine Salzsäure zersetzt, und die reine Talgsäure, wie oben angegeben wurde, gewonnen.

Eigenschaften. Die reine Stearinsäure ist geschmack- und geruchlos. Ist sie vollkommen rein, so liegt ihr Schmelzpunkt bei + 70°. Ist derselbe niedriger, so enthält sie Margarin- oder Oelsäure. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu Gruppen von glänzenden, weissen, in einander verwebten Nadeln. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,01 im festen Zustande. Geschmolzen ist dasselbe 0,854. Sie ist flüchtig und destillirt im luftleeren Raume ohne eine Zersetzung zu erleiden. In lufthaltigen Gefässen wird ein kleiner Theil zersetzt. In Wasser ist die Säure ganz unlöslich. In kochendem Weingeist löst sie sich aber in allen Verhältnissen, und beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Säure bei 50° in grossen glänzenden Schuppen heraus. Eine aus gleichen Theilen Talgsäure und Weingeist bestehende heisse Lösung gesteht beim Erkalten gänzlich. Auch in kochendem Aether ist sie löslich. Ihre weingeistige Lösung röthet Lakmus. Sie brennt mit heller Flamme, wie Wachs.

Zersetzungen. 1) Die Talgsäure erleidet im festen Zustande durch den Zutritt der Luft keine Veränderung.

2) Vorsichtig erhitzt, kann sie unverändert sublimirt werden.

3) Wird Talgsäure innig mit Kalk gemengt, und das Gemenge der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaurer Kalk zurück, während eine ölige Substanz, das Stearon, überdestillirt, welches in der Vorlage erhärtet.

	1 At. Stearinsäure . .	$C_{70}\,H_{134}\,O_5$
bilden:		
	1 At. Stearon . . .	$C_{68}\,H_{134}\,O$
	2 » Kohlensäure . .	$C_2\quad O_4$
		$C_{68}\,H_{134}\,O_5$.

4) Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf die Stearinsäure. Beim Erwärmen entwickelt sich Stickoxydgas, und es bildet sich, wenn die Salpetersäure bis zur Lösung des Fettes eingewirkt hat, eine eigenthümliche krystallisirbare Säure.

5) Die Einwirkung des Braunsteins und der Schwefelsäure auf die Talgsäure ist nicht bekannt.

6) Chlor wirkt auf die geschmolzene Talgsäure sehr unbedeutend ein, es entwickelt sich ein wenig Salzsäure, und im Rückstande findet sich Chlor, welches durch Kochen mit Kali nicht entfernt werden kann.

7) Schwefelsäure giebt mit der Talgsäure eine krystallisationsfähige Verbindung, welche durch Wasser gefällt werden kann. Bei höherer Temperatur findet gegenseitige Zersetzung statt.

8) Kalium entwickelt mit geschmolzener Talgsäure, unter Zersetzung des Hydratwassers und Bildung von talgsaurem Kali, Wasserstoffgas.

Talgsaure Salze.

Die Talgsäure ist eine schwache Säure. Wird sie in der Kälte mit wässrigem kohlensaurem Kali zusammengebracht, so löst sie sich unter Bildung von doppelt kohlensaurem Kali auf. Bei 100° treibt sie die Kohlensäure aus, und bildet talgsaures Kali. Wegen dieser schwachen Verwandtschaft wird sie von den meisten Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben. In den einfach talgsauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis wie 5 : 2; ein Verhältniss, wie in den phosphorsauren und arseniksauren Salzen. Die talgsauren reinen Alkalien sind in Wasser löslich, alle andere aber unauflöslich. Wird einfach talgsaures Kali zuerst in wenig Wasser gelöst, und dann mit 1000 Theilen kochendem Wasser vermischt, so schlägt sich doppelt talgsaures Kali, in Verbindung mit 1 At. Wasser, nieder, und das Wasser enthält freies Kali. Wird doppelt talgsaures Kali mit 1000 Theilen Wasser zusammengebracht, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, welche aus dreifach und einfach talgsaurem Kali besteht. Diese Lösung setzt beim Erkalten bis auf 26° perlglänzende Schuppen ab, welche aus dreifach und zweifach saurem Salze bestehen. Wird dieser Niederschlag wieder mit 1000 Theilen Wasser gekocht, so entsteht vierfach talgsaures Kali, welches während des Erkaltens zu einer weissen aufschwellenden Materie gesteht. Kochender Weingeist zerlegt das dreifach saure Salz in doppeltsaures und in Talgsäure, welche im kochenden Weingeist aufgelöst bleibt.

2 At. doppelt talgs. Kali = { 2 At. Kali / 4 » Talgsäure }

bilden:

1 At. dreifach talgs. Kali = { 1 At. Kali / 3 » Talgsäure }
1 » einfach talgs. Kali = { 1 » Kali / 1 » Talgsäure }
} 2 At. Kali / 4 » Talgsäure.

Aehnlich dem talgsauren Kali verhält sich das talgsaure Natron. Talgsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde werden durch doppelte Zersetzung einer kochenden Auflösung von talgsaurem Kali mit einer gleichfalls heissen Auflösung irgend eines neutralen Salzes der genannten Basen gebildet. Diese Verbindungen sind unauflöslich, und erscheinen als geschmack- und geruchlose weisse Pulver, welche in der Hitze schmelzen. Mit Bleioxyd giebt die Talgsäure ein einfach saures und basisches Salz. Das erstere bildet sich durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Bleioxyd; es ist ein geruch- und geschmackloses Pulver. Das basische Salz wird durch Kochen von Bleiessig mit Talgsäure gewonnen.

Stearon.

$C_{68} H_{134} O$.

Von *Bussy* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. LIII. 398.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation des stearinsauren Kalks.

Darstellung. Einfach stearinsaurer Kalk oder ein Gemenge von einem Theil ungelöschtem Kalk und 4 Theilen Talgsäure wird der trocknen Destillation unterworfen. Zuerst entweicht etwas Wasser, und dann geht eine weiche Masse über, welche zu einer talgartigen Masse erstarrt. Gegen das Ende erscheinen brenzliche Produkte; der Rückstand besteht aus kohlensaurem Kalk, welcher durch etwas Kohle geschwärzt ist.

Eigenschaften. Das durch Krystallisation aus kochendem Weingeist abgeschiedene Stearon ist weiss, glänzend und perlmutterartig. Sein Schmelzpunkt ist bei 86°. Das geschmolzene Stearon gesteht beim Erkalten zu einer verworrenen krystallisirten Masse, wie die Stearinsäure. Es brennt mit einer glänzenden, nicht russenden Flamme. In Wasser ist es unauflöslich, aber in kochendem Alkohol und Aether ist es löslich. Durch Reiben wird es stark elektrisch. Mit Kampfer lässt sich das Stearon in allen Verhältnissen vermischen.

Zersetzungen. 1) Wird das Stearon in einer Retorte erhitzt, so geräth es ins Kochen, und destillirt grösstentheils unverändert über. Wird diese Destillation oft wiederholt, so lässt sich das Stearon in eine Substanz verwandeln, welche bei gewöhnlicher

Temperatur flüssig bleibt, und alle Eigenschaften des Oleons besitzt.

2) Salpetersäure zeigt nur in der Wärme eine merkliche Einwirkung.

3) Chlorgas bei gelinder Wärme über Stearon geleitet, bildet mit demselben eine farblose, durchsichtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige und klebrige Masse.

4) Schwefelsäure schwärzt das Stearon, und zersetzt es unter Bildung schwefliger Säure.

5) Kali äussert keine Wirkung.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Stearons und der Stearinsäure.

1 At. Stearon $C_{68} H_{134} O$ + 2 At. Kohlensäure $C_2 O_4$ sind gleich 1 At. Talgsäure = $C_{70} H_{134} O_5$. Die Talgsäure kann demnach als doppelt kohlensaures Stearon betrachtet werden. Wird das angegebene Atom-Gewicht des Stearons mit 5 multiplicirt, so ergiebt sich $C_{340} H_{670} O_5$. Wird von dieser Formel 1 At. Stearinsäure abgezogen, so bleibt $C_{270} H_{536}$, daher das Stearon auch als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Stearinsäure angesehen werden kann.

1 At. Stearinsäure . .	$C_{70} H_{134} O_5$
+ Kohlenwasserstoff . .	$C_{270} H_{536}$
= 5 At. Stearon	$C_{340} H_{670} O_5$.

Auch lässt sich das Stearon als ein Oxyd von $C_{68} H_{134}$ betrachten, auf ähnliche Weise wie beim Aceton gezeigt wurde, oder auch als eine Verbindung von $C O_2$ + $C_{137} H_{268}$; die Stearinsäure würde dann als eine Verbindung von Kohlensäure mit Kohlenwasserstoff erscheinen.

Glycerin.

Oelzucker. Oelsüss.

Wasserfrei, in Verbindung mit Säuren, $C_6 H_{14} O_5$.
Hydrat $C_6 H_{14} O_5$ + aq.
Atom-Gewicht H_2 = 1. 83,78. O = 100. 1045,96.
100 Theile Hydrat C 39,59. H 8,61. O 51,80.

Von *Scheele* entdeckt. Von *Chevreul, Lecanu* und *Pelouze* näher untersucht und analysirt. Die obige Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse von *Pelouze* (Ann. de chim. et de phys. LXIII. 19.). *Lecanu* hat aus seinen Untersuchungen die Formel $C_3 H_6 O_2$ angenommen. *Chevreul* erhielt C 40,07, H 8,92, O 51,01.

Vorkommen und *Bildung.* Das Glycerin findet sich in den Fetten und wird bei Behandlung derselben mit den stärkern Basen abgeschieden.

Darstellung. Bleioxyd wird mit irgend einem geeigneten Fette (Talg, Butter, Baumöl etc.) und Wasser gekocht. Das Wasser wird von Zeit zu Zeit abgegossen und mit frischem ersetzt. Die erhaltenen wässrigen Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke abgedampft und so lange im luftleeren Raume neben Schwefelsäure stehen gelassen, bis kein Gewichtsverlust mehr beobachtet wird.

Eigenschaften. Das Glycerin ist eine nicht krystallisirbare Flüssigkeit, von etwas gelblicher Farbe, ohne Geruch, von einem süssen, zuckerigen Geschmack, und besitzt ein spez. Gewicht von 1,280 bei + 15°. Es ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich; in Aether aber unlöslich. Es besitzt die Fähigkeit, eine grosse Menge Stoffe, als vegetabilische Säuren, alle zerfliessenden Salze, das schwefelsaure Kali, Natron, Kupferoxyd, das salpetersaure Silberoxyd, dann ferner reines Kali, Natron, Baryt, Strontian und selbst Bleioxyd aufzulösen.

Zersetzungen. 1) Die wässrige Auflösung des Glycerins geht nicht in Gährung über.

2) Wird das Glycerin erwärmt, so destillirt ein Theil unverändert über, während ein anderer Theil sich zersetzt unter Bildung von brenzlichen Oelen, Essigsäure, brennbarem Gase und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

3) Salpetersäure zerstört das Glycerin mit Leichtigkeit, und bildet Kohlensäure, Kleesäure und Wasser.

4) Glycerin mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, liefert Kohlensäure und Ameisensäure.

5) Chlor zerseszt das Glycerin; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und eine ölartige Flüssigkeit, Chlorglycerin.

1 At.	Glycerin	$C_6 H_{14} O_5$
3 »	Chlor	Chl_6
		$C_6 H_{14} O_5 Chl_3$

bilden:

1 At.	Chlorglycerin . .	$C_6 H_{11} O_5 Chl_3$
1½ »	Chlorwasserstoff .	$H_3 \quad Chl_3$
		$C_6 H_{14} O_5 Chl_6$.

6) Die Einwirkung des Broms auf Glycerin ist ganz die des Chlors. Es entsteht Bromwasserstoffsäure und Bromglycerin $C_6 H_{11} O_5 Br_3$.

7) Iod wird vom Glycerin in grosser Menge aufgelöst, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

8) Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Glycerin unter bedeutender Wärmeentwicklung. Es entsteht ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure.

9) Rauchende Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Glycerin nicht.

Glycerinschwefelsäure.

Wasserfrei $C_6 H_{14} O_5 + 2 (S O_3)$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 164,02. $O = 100$. 2048,28.
100 Theile C 22,09. H 4,30. O 25,10. S O 50,91.

Von *Pelouze* analysirt (Annal. de chim. et de phys. LXIII. 19.).

Darstellung. 1 Theil Schwefelsäure und ½ Theil Glycerin werden mit einander vermischt. Die Mischung wird mit Wasser verdünnt und mit Kalkmilch gesättigt. Wird die filtrirte Flüssigkeit, in welcher glycerinschwefelsaurer Kalk aufgelöst ist, so lange mit Kleesäure versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, so erhält man eine wässrige Lösung von Glycerinschwefelsäure.

Eigenschaften. Die Glycerinschwefelsäure ist nur in der verdünnten wässrigen Auflösung bekannt. Diese ist farblos, geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack.

Zersetzungen. Die wässrige Auflösung der Glycerinschwefelsäure zerfällt selbst einige Grade unter dem Nullpunkt im luftleeren Raume in Schwefelsäure und Glycerin.

Glycerinschwefelsaure Salze.

Die Glycerinschwefelsäure zersetzt die kohlensauren Salze mit Leichtigkeit und bildet mit den Basen sehr leicht in Wasser lösliche Salze. Die Salze bestehen aus 1 At. Basis, 1 At. Glycerin und 2 At. Schwefelsäure. Das Kalksalz krystallisirt in farblosen Nadeln. Diese Nadeln verlieren bei 110° ihr Wasser vollständig; in Alkohol und Aether sind sie unlöslich. Wird die wässrige Lösung des Kalksalzes gekockt, so wird sie zersetzt in freie Schwefelsäure, schwefelsauren Kalk und Glycerin. Werden die Krystalle des glycerinschwefelsauren Kalks auf 150° erhitzt, so werden sie zersetzt, und verbreiten einen durchdringenden unerträglichen Geruch, ähnlich dem, welcher sich bei der Destillation des Talgs entwickelt. Baryt zerlegt das Kalksalz und bildet glycerinschwefelsauren Baryt, welcher sich in der Wärme gleich dem Kalksalz verhält.

S t e a r i n.

Talgfett.

$C_{146}\ H_{286}\ O_{17}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 1173,98. $O = 100$. 14644,442.

100 Theile C 76,21. H 12,18. O 11,61.

Von *Liebig* und *Pelouze* analysirt. (Annal. der Pharm. XIX. 264—278.)

Vorkommen. Im thierischen und vegitabilischen Talg.

Bildung. Künstliche Bildung von Stearin ist nicht bekannt.

Darstellung. 1) Hammeltalg wird bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Aether gewaschen, bis er keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. 2) Hammeltalg wird auf dem Wasserbade geschmolzen, und mit 5—6 Volumtheilen Aether geschüttelt. Das erkaltete Gemenge wird stark ausgepresst. Der Rückstand ist reines Stearin.

Eigenschaften. Stark gepresst besitzt das Stearin das Ansehen des Wallraths oder der Stearinsäure. Geschmolzen und wieder erkaltet, ist es eine nicht krystallinische Masse, durchscheinend wie Wachs, aber viel spröder, und lässt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist bei 62°. Es ist in Wasser unlöslich. Alkohol, selbst wasserfreier, löst das Stearin nur in der Wärme. Beim Erkalten fällt es in Gestalt weisser Flocken zu Boden. Kochender Aether löst das Stearin in reichlicher Menge; beim Erkalten scheidet es sich grösstentheils wieder aus.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation zerfällt das Stearin in Stearinsäure, zugleich entsteht Fettsäure.

2) Wird Stearin mit Salpetersäure gekocht, so wird Stearinsäure abgeschieden.

3) Wirken Alkalien einige Zeit auf das Stearin, so zerfällt es vollständig in Stearinsäure und Glycerinhydrat. 100 Theile Stearin liefern 8 Theile Glycerin und 94,6 Theile Stearinsäure. Schwache Basen, wie die Erden, die meisten schweren Metalloxyde, vermögen die angeführte Zersetzung nicht hervorzubringen.

4) Von der Einwirkung der salpetrigen und schwefligen Säure auf Stearin, wodurch ein eigenthümliches Fett, das Elaidin, gebildet wird, wird später die Rede sein.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Glycerins, des Stearins und der Talgsäure.

1) Es ist angegeben worden, dass das reine Stearin durch Einwirkung von Kali ausser Stearinsäure und Glycerinhydrat keine weitere Produkte liefere. Die Annahme, dass das Stearin aus den beiden genannten Stoffen zusammengesetzt sei, liegt daher ganz nahe. Nun besteht aber das Stearin aus $C_{146}\ H_{286}\ O_{17}$. Wird von

dieser Formel 1 At. Glycerin abgezogen, so bleiben $C_{140} H_{272} O_{12}$. Diess entspricht 1 Atom wasserfreier Talgsäure und 1 Atom Talgsäurehydrat = 2 ($C_{70} H_{134} O_5$) + 2 aq. Das Stearin ist demnach Glycerintalgsäure und hat mit der Glycerinschwefelsäure gleiche Zusammensetzung.

1 At. Glycerin	. .	$C_6 H_{14} O_5$
2 » Talgsäure	. .	$C_{140} H_{268} O_{10}$
2 » Wasser .	. .	$H_4 O_2$
		$C_{146} H_{286} O_{17}$.

Bei der Zersetzung durch Alkalien zerfällt demnach 1 At. Stearin in 2 At. Stearinsäurehydrat und in 1 At. Glycerinhydrat. Es werden demnach 3 At. Wasser bei dieser Zersetzung gebunden, 2 At. von der Talgsäure und 1 At. von dem Glycerin. Nach dieser Theorie müssen von 100 Theilen Stearin 7,9 Theile Glycerinhydrat und 94,4 Talgsäurehydrat, also zusammen 102,3 Theile, gewonnen werden. *Chevreul* erhielt von 100 Theilen Stearin 102,6 Theile Produkte und 8 Glycerin. Diese Ansicht wird ferner durch die Erfahrung unterstützt, dass das Stearin bei seiner Einwirkung auf kohlensaure Alkalien diese in doppelt kohlensaure Salze verwandelt, ohne Zweifel, indem zuerst glycerintalgsaure Salze entstehen, welche erst bei längerer Einwirkung des Kalis in Glycerinhydrat und talgsaure Salze zerlegt werden. Folgende Versuche von *Liebig* und *Pelouze* beweisen gleichfalls die Existenz glycerintalgsaurer Salze. Sie lösten Stearin in Aether, versetzten die Lösung bis zu anfangender Trübung mit Weingeist, und fügten hierauf zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen einer weingeistigen Lösung von Kali. Wird dieses Gemenge etwas erwärmt, dann filtrirt und das Filtrat abgedampft, so bleibt eine dickliche Flüssigkeit, aus welcher durch eine Säure unverändertes Stearin abgeschieden wird. (*Liebig* und *Pelouze*. Annal. der Pharmaz. XIX. 264—278.) Es versteht sich von selbst, dass die früher abgehandelten Fette, wie das Butyrin, Delphinin etc., als Verbindungen von Buttersäure, Delphinsäure mit Glycerin betrachtet werden können. Ob jedoch die genannten Fette neutrale oder saure Verbindungen darstellen, darüber liegen keine Untersuchungen vor.

Das Glycerin lässt sich als eine organische Basis betrachten. Dann verhält sich aber in dem neutralen talgsauren Glycerin die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis, wie 1 : 1, während in den talgsauren Salzen das Verhältniss wie 5 : 2 vorkömmt. Daher könnte angenommen werden, das Glycerin sei ein Oxyd eines ternären Radicals, bestehend aus $C_6 H_{14} O_3$ (Glycyl?), welches

mit 2 At. Sauerstoff das Glycyloxyd (Glycerin) und dieses mit 1 At. Wasser das Glycerinhydrat darstelle.

2) Das Glycerinhydrat kann ähnlich dem Bittermandelöl als eine Wasserstoffverbindung eines ternären Radicals betrachtet werden. Die Zusammensetzung würde dann der Formel $C_6\,H_{14}\,O_6 + H_2$ entsprechen. Verbindet sich die Talgsäure mit dem Glycerin, so kann angenommen werden, dass 1 At. Sauerstoff der Säure mit dem 1 At. Wasserstoff des Glycerins Wasser bilde, und dadurch eine der Unterschwefelsäure entsprechende Talgsäure gebildet werde. Demnach wäre das Stearin eine Verbindung dieser Säure mit dem Radical des Glycerins + 1 At. Talgsäurehydrat.

1 At. Radical des Glycerins .	$C_6\,H_{14}\,O_6$
1 » talgige Säure	$C_{70}\,H_{134}\,O_4$
1 » Talgsäure	$C_{70}\,H_{134}\,O_5$
2 » Wasser	$H_4\,O_2$
= 1 At. Stearin	$C_{146}\,H_{286}\,O_{17}$.

Die Zersetzung des Stearins in Glycerin und Talgsäure bei Einwirkung der Alkalien würde durch Wassersetzung erfolgen. Nach dieser Ansicht wäre die Glycerinschwefelsäure eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit dem Radical des Glycerins.

3) Statt das Glycerinhydrat als eine Wasserstoffverbindung zu betrachten, kann die Talgsäure als eine Wasserstoffsäure mit ternärem Radical angesehen werden $= C_{70}\,H_{132}\,O_5 + H_2$, und das Glycerinhydrat als eine Verbindung $= C_6\,H_{16}\,O_5 + O$.

Bei der Verbindung der Talgsäure mit Glycerin würde 1 At. Wasser ausgeschieden, und das Stearin eine Verbindung der so gebildeten Substanz mit Stearinwasserstoffsäure + 2 At. Wasser sein.

1 At. Radical des Stearins .	$C_{70}\,H_{132}\,O_5$
1 » » des Glycerins .	$C_6\,H_{16}\,O_5$
1 » Stearinsäure	$C_{70}\,H_{134}\,O_5$
2 » Wasser	$H_4\,O_2$
= 1 At. Stearin	$C_{146}\,H_{286}\,O_{17}$.

Diese Ansicht wird jedoch durch das Verhalten der Stearinsäure zum Chlor nicht unterstützt. Auch spricht das Verhalten des stearinsauren Kalks bei der trocknen Destillation nicht dafür; das Stearon verhält sich zur Talgsäure wie das Aceton zur Essigsäure.

4) Endlich kann auch das Stearin als eine ternäre organische Substanz gehalten und angenommen werden, dass erst durch die Einwirkung der starken Basen dasselbe in Stearinsäure und Glycerin zerlegt werde.

Von den mitgetheilten Theorieen ist ohne Zweifel die zuerst

angegebene die wahrscheinlichste, und diese wird daher bei den übrigen Fetten zum Grunde gelegt.

Margarinsäure.

Acidum margarinicum. Von μαργαριτης, Perle, wegen dem Perlglanz des Kalisalzes.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{35} H_{67} O_3$.
Margarinsäurehydrat $C_{35} H_{67} O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 272,05. $O = 100$. 3393,288.
100 Theile C 78,88. H 12,36. O 8,76.

Von *Chevreul* entdeckt und analysirt. Nach dessen Elementaranalyse enthalten 100 Theile C 79,053, H 12,010, O 8,937. (Recherches sur les corps gras 59.)

Vorkommen. Findet sich im Margarin, eine im Schweineschmalz, Hammel- und Ochsentalg, Menschenfett, Baumöl vorkommende Fettart, neben Stearin und Elain, in Verbindung mit Glycerin; in grösserer Menge im Wallrathfett, in Verbindung mit Aethal.

Darstellung. Reines Margarin liefert bei seiner Verseifung reine Margarinsäure und Oelsüss. Die Darstellung der Margarinsäure aus dem margarinsauren Kali ist ganz gleich der der Stearinsäure.

Eigenschaften. Die Margarinsäure kommt in ihren Eigenschaften sehr mit der Stearinsäure überein. Sie unterscheidet sich aber von der letztern durch den Schmelzpunkt. Dieser liegt bei der Margarinsäure schon bei 60°. Beim Erstarren krystallisirt die Säure in weniger glänzenden, durch einander gewachsenen Nadeln.

Zersetzungen. 1) Vorsichtig erhitzt, kann die Margarinsäure unverändert überdestillirt werden.

2) Wird die Margarinsäure, mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Kalk gemengt, in einer Retorte einer trocknen Destillation unterworfen, so bildet sich Margaron, welches überdestillirt, und kohlensaurer Kalk. Ein Theil der Säure wird vollständig zersetzt, und dadurch brenzliche Produkte gebildet.

1 At. Margarinsäure . $C_{35} H_{67} O_3$
zerfallen in:
1 At. Margaron . . . $C_{34} H_{67} O$
1 » Kohlensäure . . $C \quad O_2$
$C_{35} H_{67} O_3$.

Margarinsaure Salze.

In den neutralen margarinsauren Salzen beträgt die Sauerstoffmenge der Säure dreimal so viel als die der Basis. Von den margarinsauren Salzen sind die mit reiner alkalischer Basis in

Wasser löslich, alle andere unauflöslich. Das margarinsaure Kali wird entweder durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile oder aus seifenartigen Verbindungen gewonnen, welche aus margarinsauren und ölsauren Salzen bestehen; so aus der Seife von Olivenöl, von Menschenschmalz, Gänsefett etc. Die Trennung des margarinsauren Kalis vom ölsauren geschieht auf gleiche Weise, wie die des stearinsauren vom ölsauren (S. Darstellung der Talgsäure.). Das margarinsaure Kali verhält sich zum Wasser ganz wie das talgsaure Kali. Mit dem Bleioxyd giebt die Margarinsäure ein saures, neutrales und basisches Salz.

M a r g a r o n.

$C_{34}\ H_{67}\ O$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 249,92. $O = 100$. 3116,853.
100 Theile C 83,37. H 13,42. O 3,21.

Von *Bussy* entdeckt.

Darstellung. Das Margaron wird durch Zersetzung der Margarinsäure auf gleiche Weise gewonnen, wie das Stearon aus der Stearinsäure.

Eigenschaften. Das Margaron ist weiss, perlglänzend. Es schmilzt bei 77°, und bildet beim Erkalten eine verworrene krystallisirte Masse, ähnlich dem Wallrath. In den übrigen Eigenschaften kommt es ganz mit dem Stearon überein.

Zersetzungen. Das Margaron unterliegt ganz denselben Zersetzungen wie das Stearon.

Wird es einigemale über Aetzkalk destillirt, so wird es zuletzt in Kohlenwasserstoff verwandelt, welcher Aehnlichkeit mit dem Paraffin hat.

2 At. Margaron		$C_{68}\ H_{134}\ O_2$
— 1 » Kohlensäure	. .	$C\ \ O_2$
= Kohlenwasserstoff	. .	$C_{67}\ H_{134}$ = $C\ H_2$.

Wird das Margaron einigemal für sich destillirt, so verliert es seine feste Consistenz, und wird flüssig wie Oleon. *)

*) Nach einer Analyse, welche Herr *Morin* mit dem flüssigen Theil angestellt hat, gaben
0,400 Substanz
Wasser . . 0,500 = 0.0555 Wasserstoff.
Kohlensäure 1,230 = 0,3401 Kohle.
Diess entspricht $C_{111}\ H_{222}\ O$. 100 Theile C 85,03, H 13,89, O 4,08. Im festen Theile zeigte sich genau C_{34} auf H_{67}.

Betrachtungen über das Margaron und die Margarinsäure, und Vergleichung derselben mit dem Stearon und der Stearinsäure.

1 At. Margaron $= C_{34} H_{67} O$ + 1 At. Kohlensäure $C O_2 =$ 1 At. Margarinsäure $C_{35} H_{67} O_3$. 1 At. Margaron $= (C_{34} H_{67}) + O$ $= C O_2 + C_{67} H_{134}$. Das Margaron kann demnach als ein Oxyd oder als kohlensaurer Kohlenwasserstoff betrachtet werden. Wird das Atom-Gewicht des Margarons mit 3 multiplicirt und von der erhaltenen Summe 1 At. Margarinsäure abgezogen, so bleiben $C_{67} H_{134}$; demnach kann auch das Margaron als eine Verbindung von Margarinsäure mit Kohlenwasserstoff angesehen werden.

1	At.	Kohlenwasserstoff .	$C_{67} H_{134}$
+ 1	»	Kohlensäure . . .	$C \quad O_2$
= 2	»	Margaron	$C_{68} H_{134} O_2$.
1	At.	Kohlenwasserstoff .	$C_{67} H_{134}$
+ 1	»	Margarinsäure . . .	$C_{35} H_{67} O_3$
= 3	»	Margaron	$C_{102} H_{201} O_3$.

Die Zersetzung des Margarons durch Kalk würde darin bestehen, dass bei der ersten Formel die Kohlensäure entzogen werde, bei der zweiten die Margarinsäure in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zerfiele.

Vom Stearon unterscheidet sich das Margaron durch einen geringern Sauerstoffgehalt.

2	At.	Margaron . .	$C_{68} H_{134} O_2$
— 1	»	Sauerstoff . .	O
= 1	»	Stearon	$C_{68} H_{134} O$.

Stearon und Margaron können demnach auch als 2 Oxyde desselben Kohlenwasserstoffs betrachtet werden. Derselbe Unterschied, welcher zwischen Margaron und Stearon beobachtet wird, findet sich auch zwischen Margarinsäure und Stearinsäure.

2	At.	Margarinsäure .	$C_{70} H_{134} O_6$
— 1	»	Sauerstoff . .	O
= 1	»	Talgsäure . .	$C_{70} H_{134} O_5$.

Talgsäure könnte demnach für margarinige Säure gehalten werden, und die S. 142 hypothetisch angeführte talgige Säure könnte als untermargarinige Säure angesehen werden.

Margarin.

Margarinfett.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Chevreul* entdeckt. Von *Lecanu* rein dargestellt (*Lecanu.* Pogg. Ann. XXXI. 640.).

Vorkommen. Findet sich in Gesellschaft mit Stearin und Elain in den meisten Fetten. (S. Margarinsäure.)

Darstellung. Das reine Margarin wird gewonnen, wenn die ätherische Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Stearins erhalten wird, der freiwilligen Verdunstung überlassen bleibt. Die erhaltenen Flocken werden auf Leinwand gesammelt und durch Pressen vom anhängenden Elain befreit. Auch kann die ätherische Flüssigkeit vollständig abgedampft und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst werden. Beim Erkalten scheidet sich das Margarin aus, während das Elain aufgelöst bleibt.

Eigenschaften. Das Margarin schmilzt bei 48°. Es ist in Aether in viel grösserer Menge löslich als Stearin. 1 Theil Margarin bedarf 10 Theile Aether von 16° zur vollständigen Auflösung. 5 Theile Aether von 18° lösen 1 Theil Margarin. In den übrigen Eigenschaften kommt das Margarin mit dem Stearin überein.

Das in einigen vegetabilischen Fetten vorkommende Margarin unterscheidet sich von dem thierischen Margarin durch einen niedrigern Schmelzpunkt (28°), liefert aber auch eine bei 59° schmelzende Margarinsäure.

Zersetzungen. 1) Reines Margarin liefert bei der Zersetzung durch Alkalien ausser Margarinsäure und Glycerin keine Produkte.

2) Schwefelsäure in der Kälte mit Margarin vermischt, zersetzt dasselbe und bildet innerhalb 24 Stunden Glycerinschwefelsäure und Margarinschwefelsäure, eine aus Schwefelsäure und Margarinsäure (?) bestehende Verbindung.

Betrachtung über die Zusammensetzung des Margarins.

Das Margarin ist eine Verbindung von Margarinsäure mit Glycerin. Da jedoch keine Elementaranalyse des Margarins bekannt ist, so lässt sich nicht angeben, ob dasselbe als eine neutrale Verbindung oder als Glycerinmargarinsäure angesehen werden muss. (Vergl. Stearin.) Im letztern Falle würde es aus 1 At. wasserfreiem Glycerin, 2 At. Margarinsäure und 1 At. Wasser bestehen.

? {	1 At.	Glycerin . . .	$C_6\ H_{14}\ O_5$
	2 »	Margarinsäure .	$C_{70}\ H_{134}\ O_6$
	1 »	Wasser . . .	$H_2\ O$
=	1 »	Margarin . . .	$C_{76}\ H_{150}\ O_{12}$.

Margarinschwefelsäure.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Fremy* entdeckt (Comptes rendus, 1837, N. 22. und Ann. de chim. et de phys., 1817, Juin. 113—149.)

Bildung. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Baumöl entsteht neben der Margarinschwefelsäure auch Oleinschwefelsäure.

Darstellung. 1 Theil Baumöl und 1/2 Theil Schwefelsäure werden mit einander gemischt und das Gemenge 24 Stunden stehen gelassen. Die Masse wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, in welchem sich die Glycerinschwefelsäure und die freie Schwefelsäure auflöst, während die Margarin- und Oelschwefelsäure in Gestalt eines Syrups auf der Flüssigkeit schwimmen und leicht abgenommen werden können. Eine Trennung beider Säuren ist nicht möglich, weil sich beide gegen Reagentien vollkommen gleich verhalten. Beide Säuren sind in Wasser und Weingeist löslich.

Zersetzungen. Wird die wässrige Lösung beider Säuren einige Zeit stehen gelassen, so fallen 2 neue Säuren zu Boden, nämlich Metamargarinsäure und Metaoleinsäure, während freie Schwefelsäure in der Auflösung bleibt. Erhitzt man nach Ausscheidung dieser Säuren die Flüssigkeit, so scheidet sich Hydromargaritinsäure aus. Wird aber die wässrige Lösung ohne vorheriges Stehenlassen erhitzt, so scheidet sich Hydromargarinsäure und Hydrooleinsäure aus. Da die Hydrooleinsäure flüssig, die Hydromargarinsäure aber fest ist, so können beide durch Auspressen von einander getrennt werden. Auch durch kalten Weingeist können beide Säuren geschieden werden.

Hydromargarinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{70}\,H_{140}\,O_9$.
Hydrat $C_{70}\,H_{140}\,O_9 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 571,10. $O = 100$. 7124,10.
100 Theile C 75,14. H 12,24. O 13,83.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt (l. c.).

Die Hydromargarinsäure scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in wenig glänzenden Nadeln aus, welche bei 60° schmelzen. Sie ist in Wasser unlöslich; in Weingeist und Aether hingegen löslich. Kalter Weingeist nimmt jedoch nur wenig auf. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Hydromargarinsäure in Wasser und in Metamargarinsäure.

1 At. Hydromargarinsäure .	$C_{70}\,H_{140}\,O_9$
zerfallen in:	
2 At. Metamargarinsäure . .	$C_{70}\,H_{134}\,O_6$
3 » Wasser	$H_6\;\;O_3$
	$C_{70}\,H_{140}\,O_9$.

In den neutralen hydromargarinsauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis wie 9 : 2, ein Verhältniss, welches keine Analogie hat.

Vergleichung der Hydromargarinsäure mit der Margarinsäure.

2 At.	Margarinsäure . . .	$C_{70}\ H_{134}\ O_6$
+ 3 »	Wasser	$H_6\ O_3$
= 1 »	Hydromargarinsäure .	$C_{70}\ H_{140}\ O_9$.

Die Hydromargarinsäure wird also gebildet, indem die Margarinsäure Wassr aufnimmt. Da jedoch dieses Wasser nicht durch Salzbasen wieder entfernt werden kann, so müssen die Bestandtheile des Wassers aufgenommen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Margarinsäure zuerst eine wirkliche Verbindung beider Säuren erfolgt, und dass erst bei Wasserzusatz die Schwefelsäure auf ähnliche Weise die Bildung der Hydromargarinsäure veranlasst, wie die Bildung des Traubenzuckers aus der Stärke.

Metamargarinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{35}\ H_{67}\ O_3$.
Metamargarinsäurehydrat $C_{35}\ H_{67}\ O_3 + 1\frac{1}{2}$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 272,05. $O = 100$. 3393,288.
100 Theile C 78,88. H 12,36. O 8,76.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt (l. c.). Er untersuchte das Hydrat, das Blei- und Silbersalz.

Bildung und *Darstellung*. Wie bereits angegeben worden, scheidet sich Metamargarinsäure ab, wenn eine Auflösung der Margarinschwefelsäure in Wasser einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Von anhängender Metaoleinsäure wird sie durch Auspressen befreit.

Eigenschaften. Die Metamargarinsäure krystallisirt in glänzenden Schüppchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 50°. (Margarinsäure schmilzt bei 60°.) Sie lässt sich unverändert überdestilliren.

In Verbindung mit Salzbasen verliert die Metamargarinsäure $1\frac{1}{2}$ At. Hydratwasser. Die metamargarinsauren Salze kommen im Allgemeinen mit den stearinsauren und margarinsauren überein.

Vergleichung mit der Margarinsäure und Hydromargarinsäure.

Wasserfreie Margarinsäure und Metamargarinsäure sind vollkommen gleich zusammen gesetzt, dagegen enthält das Hydrat der Metamargarinsäure $\frac{1}{2}$ At. Wasser mehr als das Hydrat der Margarinsäure.

Wasserfreie Hydromargarinsäure und das Hydrat der Metamargarinsäure enthalten gleichviel Atome Elementarstoffe.

2 At.	Metamargarinsäure .	$C_{70}\ H_{134}\ O_6$
3 »	Wasser	$H_6\ O_3$
= 1 »	Hydromargarinsäure .	$C_{70}\ H_{140}\ O_9$.

Hydromargaritinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{35} H_{71} O_5$.
Hydrat $C_{35} H_{71} O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 290.05. $O = 100$. 3618,24.
100 Theile C 73,93. H 12,24. O 13,83.

Von *Fremy* entdeckt (l. c.).

Darstellung. Die Hydromargaritinsäure scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Margarinschwefelsäure aus, nachdem sich zuvor die Metamargarinsäure abgesetzt hat.

Eigenschaften. Fest, weiss, in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether und Weingeist, krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 68°.

Der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Wasser und Metamargarinsäure.

1 At. Hydromargaritinsäure . .	$C_{35} H_{71} O_5$
zerfallen in:	
1 At. Metamargarinsäure . . .	$C_{35} H_{67} O_3$
2 » Wasser	$H_4 O_2$
	$C_{35} H_{71} O_5$.

Von dem Wasser bleiben aber $1\frac{1}{2}$ At. mit der Metamargarinsäure verbunden.

Beim Schmelzen mit Bleioxyd verliert das Hydrat der Hydromargaritinsäure 1 At. Wasser. Die Salze verhalten sich gleich den übrigen fettsauren Salzen.

Vergleichung der Hydromargaritinsäure mit der Hydromargarinsäure und Metamargarinsäure.

1 At. Hydromargarinsäure . .	$C_{70} H_{140} O_9$
+ 1 » Wasser	$H_2 O$
= 2 » Hydromargaritinsäure .	$C_{70} H_{142} O_{10}$.
1 At. Margarinsäure	$C_{35} H_{67} O_3$
+ 2 » Wasser	$H_4 O_2$
= 1 » Hydromargaritinsäure .	$C_{35} H_{71} O_5$.

Die Hydromargaritinsäure entsteht daher entweder aus der Hydromargarinsäure, indem dieselbe noch die Bestandtheile von 1 At. Wasser aufnimmt, oder durch Wasseraufnahme aus der Margarinsäure oder Metamargarinsäure auf ähnliche Weise wie die Hydromargarinsäure; jedoch wird bei der erstern noch 1 At. Wasser mehr aufgenommen.

Da die wässrige Lösung der Margarinschwefelsäure beim Erhitzen sogleich Hydromargarinsäure liefert, durch freiwillige Zersetzung in der Kälte aber zuerst Metamargarinsäure und erst später

beim Erhitzen Hydromargaritinsäure abgeschieden wird, so lässt sich die Margarinschwefelsäure auch als ein Gemenge von Metamargarinschwefelsäure und Hydromargaritinschwefelsäure betrachten. Die Hydromargarinsäure würde nach dieser Ansicht eine Verbindung sein von

1 At.	Metamargarinsäure . .	$C_{35} H_{67} O_3$
1 »	Hydromargaritinsäure .	$C_{35} H_{71} O_5$
1 »	Wasser	$H_2 O$
= 1 »	Hydromargarinsäure .	$C_{70} H_{140} O_9$.

Gegen diese Ansicht spricht jedoch die Fähigkeit der Hydromargarinsäure mit den Salzbasen eigenthümliche Salze zu bilden.

Oelsäure.

Acidum oleosum. Elainsäure. Von ελαιον, Oel.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{70} H_{120} O_5$.
Oelsäurehydrat $C_{70} H_{120} O_5 + 2$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 529,10. $O = 100$. 5850,450.
100 Theile C 81,09. H 11,34. O 7,57.

Von *Chevreul* entdeckt und analysirt. Seine Resultate sind C 80,942, H 11,359, O 7,699; er berechnete hieraus die Formel $C_{70} H_{117} O_5$. Die oben angenommene Formel entspricht jedoch mehr dem gefundenen Resultat. Nach neueren Untersuchungen von *Laurent* soll die Oelsäure aus $C_{70} H_{132} O_5 + 2$ aq. bestehen, Er fand nämlich in 100 Theilen Oelsäurehydrat C 77,53, H 12,21, O 10,34, was obiger Formel entspricht (Ann. de chim. et de phys. 1837, Juin. 149.).

Vorkommen. Findet sich in den bei der Talgsäure und Margarinsäure genannten Fetten. Die reinen Oele, wie Leinsamenöl, enthalten grösstentheils Oelsäure und nur wenig Margarinsäure.

Darstellung. Reines ölsaures Kali (dessen Darstellung sehe unten) wird in Wasser gelöst und dann durch Weinsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die Oelsäure scheidet sich von der sauren Flüssigkeit in Gestalt eines Oeles aus. Dasselbe wird einigemal mit warmem Wasser ausgewaschen. Enthält die Oelsäure Margarinsäure, so wird sie theils durch Abkühlen, wo die Margarinsäure krystallisirt, theils durch Waschen mit kaltem Alkohol, welcher die Oelsäure auflöst, die Margarinsäure aber ungelöst lässt, von derselben geschieden. Aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Vermischen mit Wasser ausgeschieden. In der Auflösung bleiben die färbenden Stoffe zurück.

Eigenschaften. Die reine Oelsäure ist ein farbloses Oel, welches einige Grade unter 0 zu einer weissen, aus Nadel-förmigen

Krystallen bestehenden Masse gesteht. Das spezifische Gewicht der Oelsäure beträgt bei 19° 0,898. Sie besitzt einen ranzigen Geruch und Geschmack und reagirt stark sauer. Im luftleeren Raume lässt sie sich unverändert destilliren. Vom Wasser wird sie nicht aufgelöst, dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen Alkohol von 0,822 spezifisches Gewicht.

Zersetzungen. 1) Wird die Oelsäure in lufthaltigen Gefässen erhitzt, so destillirt der grösste Theil unverändert über, ein Theil aber wird zersetzt unter Bildung brenzlicher Produkte.

2) Wird ölsaurer Kalk einer trocknen Destillation unterworfen, so entweicht eine ölige Flüssigkeit, Oleon, und es bleibt kohlensaurer Kalk.

1 At. Oelsäure . . . $C_{70}\,H_{120}\,O_5$

zerfallen in:

1 At. Oleon $C_{68}\,H_{120}\,O$ (?)

2 » Kohlensäure . . $C_2\,O_4$

$C_{70}\,H_{120}\,O_5$.

3) Salpetersäure zersetzt die Oelsäure wie die Talgsäure und bildet damit dieselbe krystallisirbare Säure.

4) Chlor zersetzt die Oelsäure, es entsteht viele Chlorwasserstoffsäure. Wird die Einwirkung des Chlors unterbrochen, so bleibt eine ölige Substanz, welche viel Chlor enthält, durch Kochen mit Wasser aber nicht zersetzt wird. Durch Glühen dieser Substanz mit Kali entsteht eine bedeutende Menge Chlorkalium. Wird so lange Chlor über die Oelsäure geleitet, bis sich selbst bei erhöhter Temperatur keine Chlorwasserstoffsäure mehr zeigt, so bleibt eine chlorhaltige Kohle. Eigenthümliche flüchtige Verbindungen werden bei dieser Zersetzung nicht gebildet.

5) Brom verhält sich wie Chlor.

6) Schwefelsäure kalt mit der Oelsäure vermischt, bildet Oelschwefelsäure. Bei 100° beginnt die wechselseitige Zersetzung und Bildung von schwefliger Säure, Kohlensäure; zuletzt bleibt ein kohliger Rückstand.

Oelsaure Salze.

Die Oelsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. In den neutralen ölsauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Basis zu der der Säure wie 2 : 5, also wie in den talgsauren Salzen. Die ölsauren Salze haben im Allgemeinen nicht die Neigung zu krystallisiren. Die auflöslichen alkalischen Salze sind weiche, leicht schmelzbare Verbindungen, welche sich leichter in Weingeist als in Wasser lösen; die unauflöslichen sind pulverförmig und weiss. Das ölsaure Kali wird entweder durch directe

Verbindung von Kalihydrat mit Oelsäure erhalten, oder man trennt es in seiner Vermischung von margarin- und talgsaurem Kali von denselben durch Behandlung mit kaltem, wasserfreiem Weingeist, welcher nur das ölsaure Kali auflöst. Man verseift desshalb viel Oelsäure-haltiges Fett mit Kali. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Abdampfen das ölsaure Kali gewonnen, welches durch abermalige Behandlung mit Weingeist vollkommen rein erhalten wird. Auch kann es erhalten werden durch Auflösen von Kali-Seife in heissem Wasser. Die Lösung wird mit vielem Wasser vermischt, wodurch doppelt talg- und margarinsaures Kali ausgeschieden werden. Die durch Filtriren von den genannten Salzen getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, das freigewordene Kali durch Salzsäure gesättigt und von Neuem mit vielem Wasser verdünnt. Diese Operationen werden so oft wiederholt, bis sich keine perlmutterglänzende Blättchen beim Verdünnen mit Wasser mehr ausscheiden. Die rückständige Flüssigkeit wird abgedampft und die concentrirte Lösung mit Chlorkalium vermischt, wodurch das ölsaure Kali abgeschieden wird. Dasselbe wird ausgepresst und durch Behandlung mit wasserfreiem Kali vollständig gereinigt. Das reine ölsaure Kali schwillt, mit dem doppelten Gewichte Wasser vermischt, zu einer durchsichtigen Gallerte an (Seifenleim), welche durch Zusatz von mehr Wasser eine fadenziehende, syrupartige Masse darstellt. 100 Theile Wasser zersetzen diesen Syrup in doppelt saures Salz und in freies Kali. Der feuchten Luft ausgesetzt, zieht das ölsaure Kali Wasser an. Aehnlich dem ölsauren Kali verhält sich das Natronsalz. Ueberhaupt kommen die ölsauren Salze in ihren meisten Eigenschaften mit den margarinsauren überein.

Oleon.

$C_{68}\ H_{120}\ O$ (?).

Von *Bussy* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. LIII. p. 398.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation des ölsauren Kalks.

Eigenschaften. Flüssig, reagirt nicht sauer, wird durch Kali nicht verändert und verhält sich zur Oelsäure wie das Stearon und Margaron zur Talgsäure und Margarinsäure, daher auch die theoretischen Ansichten, welche beim Stearon und Margaron angegeben worden, auf das Oleon übergetragen werden können.

Vergleichung des Oleons und der Oelsäure mit Margaron, Stearon, Margarinsäure und Stearinsäure.

Wie gezeigt worden ist, können Margaron und Stearon als zwei verschiedene Oxyde desselben Radicals betrachtet werden.

Ganz gleich verhalten sich Margarinsäure und Stearinsäure. Das Oleon und die Oelsäure haben zwar dieselbe Anzahl Atome Kohlenstoff wie die genannten Verbindungen, aber im Wasserstoffgehalte weichen sie so bedeutend ab, dass sie nicht in ein passendes Verhältniss mit denselben gebracht werden können. Die Oelsäure enthält daher ein von der Margarin- und Stearinsäure verschiedenes Radical $= C_{70} H_{120}$. Nach den Untersuchungen von *Laurent* jedoch würde das Radical der Oelsäure $C_{70} H_{132}$ sein. Jedoch lässt sich aus seiner Analyse auch die Formel $C_{70} H_{134} + 2$ aq. berechnen. Dann wäre Oelsäure und Stearinsäure gleich zusammengesetzt. *Laurent* glaubt:

Stearinsäure sei $C_{70} H_{134} O_3 + 2 O$.
Oelsäure » $C_{70} H_{134} O_4 + O$.

Jedoch lässt sich auch eben so gut die Sache umkehren (!).

Da die Oelsäure sich in allen Verhältnissen mit der Margarinsäure und Stearinsäure vermischen kann, so ist es fast unmöglich, bestimmt anzugeben, wann Oelsäure absolut rein ist, besonders weil die Oelsäure auch die Fähigkeit besitzt, unter $0°$ zu krystallisiren. Da jedoch die Oelsäure bei desto höherer Temperatur gesteht, je mehr sie von den genannten Säuren enthält, so lässt sich aus dem Gefrierpunkt der Säure sowohl ihre Reinheit als auch annäherungsweise das quantitative Verhältniss der beigemengten Säuren bestimmen.

O l e i n.

Oelfett. Elain.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Vorkommen. Das Olein findet sich in Verbindung mit Stearin, Margarin, Butyrin etc. in allen vegetabilischen und thierischen Fetten. Jedoch zeigt das Olein, welches in den verschiedenen Fetten vorkommt, oft verschiedene Eigenschaften. Diese Verschiedenheiten beziehen sich

1) auf die Schmelzbarkeit. Das Olein von vegetabilischen Fetten geht in der Regel erst bei einer niedrigeren Temperatur in den festen Zustand über, als das von thierischen Fetten. Aber selbst das Olein von verschiedenen Pflanzenölen, so wie das von verschiedenen Thierfetten, verhält sich in Beziehung auf die Temperatur, bei der es fest wird, verschieden. Das Olein des Mandelöls, Repsöls, Leinsamenöls gesteht bei der grössten Kälte nicht, das Olein des Baumöls bei einer Temperatur von $- 10°$. Das Olein des Schweineschmalzes gesteht schon bei $+ 7°$, das des Menschenschmalzes erst bei $- 4°$.

2) auf die Löslichkeit in Weingeist und Aether.
3) auf das spezifische Gewicht.
4) auf die Fähigkeit der Luft, in dünnen Lagen dargeboten, einzutrocknen oder nicht.
5) auf die Fähigkeit des an der Luft nicht trocknenden Olein, mit salpetriger oder schwefliger Säure zusammengebracht, sich in Elaidin zu verwandeln, welche Metamorphose das trocknende nicht erleidet.

Uebrigens liefern alle Arten von Olein, so scheint es wenigstens, bei der Behandlung mit Kali ein und dieselbe Oelsäure. Ein Grund der genannten Verschiedenheit liegt ohne Zweifel in der Schwierigkeit, vielleicht Unmöglichkeit, sich vollkommen reines Olein zu verschaffen. Wenigstens liefert das Olein bei seiner Verseifung jedesmal ausser Oelsäure noch Stearinsäure. So giebt das Olein des Schweineschmalzes, welches also bei + 7° gesteht, bei seiner Verseifung 75 Oelsäure und 19 Stearinsäure, das Olein von Menschenschmalz hingegen 95 Oelsäure und Margarinsäure und natürlich verschiedene Quantitäten Oelzucker. Das Olein von Mandelöl und Repsöl liefert fast blos Oelsäure und Glycerin. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die verschiedenen Schmelzpunkte, so wie auch die verschiedene Löslichkeit in Weingeist durch einen grössern oder geringern Gehalt an Stearin und Margarin bedingt werden.

Worin aber die Ursache liegt, dass das Olein einiger Fette eintrocknet, das von andern aber nicht, ist noch nicht bekannt. Sollten aber die trocknenden Oele bei ihrer Verseifung dieselbe Oelsäure und das gleiche Glycerin liefern, wie die nicht trocknenden, so würde die Vermuthung sehr nahe liegen, dass in dem trocknenden Olein noch eine andere Substanz enthalten sei, welche diese Eigenschaft bedingt und welche bei der Verseifung abgeschieden würde. Da aber die trocknenden Fette mit Kali schmierigere Verbindungen liefern, als die nicht trocknenden, so wäre auch möglich, dass die in den trocknenden Fetten vorkommende Säure verschieden sei von der, welche sich in den nicht trocknenden vorfindet.

Darstellung. 1) Die ätherische Lösung von Fett, aus welcher sich das Stearin und Margarin abgeschieden hat, liefert beim Abdampfen einen Rückstand von Olein, welches durch Behandeln mit kaltem Weingeist vom Margarin getrennt wird. 2) Fett wird in kochendem Weingeist gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Stearin und Margarin aus, während das Olein gelöst bleibt. Die erkaltete Lösung wird abgedampft und das erhaltene Olein durch Aussetzen in die Kälte vom beigemengten Margarin befreit. 3) Aus einem

flüssigen Oele kann durch starke Abkühlung das Margarin abgeschieden werden.

Eigenschaften. Oelig, flüssig, geht erst bei niederer Temperatur in den festen Zustand über; in Wasser unlöslich; leicht in wasserfreiem Weingeist löslich. Es wird aus der geistigen Lösung durch Wasser abgeschieden. Auch in Aether löslich. Verbrennt mit stark leuchtender Flamme.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation liefert das Olein Oelsäure und Fettsäure.

2) Salpetersäure zersetzt das Olein; es wird Oelsäure frei und Kleesäure gebildet.

3) Salpetrige und schweflige Säure verwandeln das Olein in Elaidin.

4) Mit Braunstein erwärmt, entstehen Oxydationsprodukte von Glycerin und Oelsäure.

5) Schwefelsäure zersetzt in der Kälte das Olein und bildet Glycerinschwefelsäure und Oelschwefelsäure. Bei höherer Temperatur findet wechselseitige Zersetzung statt.

6) Alkalien zersetzen das Olein in Oelsäure und Glycerin.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Olein.

Bis jetzt ist noch keine Zusammensetzung des Olein bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass das Olein Glycerinölsäure ist. Dann wäre seine Zusammensetzung nach den Analysen *Chevreul's*:

	1 At. Glycerin . .	$C_6\ H_{14}\ O_5$	
	2 » Oelsäure . .	$C_{140}\ H_{240}\ O_{10}$	
	2 » Wasser . .	$H_4\ O_2$	
=	1 » Olein . . .	$C_{146}\ H_{258}\ O_{17}$.	

Nach den Analysen von *Laurent*:

	1 At. Glycerin . .	$C_6\ H_{14}\ O_5$
	2 » Oelsäure . .	$C_{140}\ H_{268}\ O_{10}$
	2 » Wasser . .	$H_4\ O_2$
=	1 » Olein . . .	$C_{146}\ H_{286}\ O_{17}$.

Oleinschwefelsäure.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Fremy* entdeckt (Compt. rend. 1837. N. 22.).

Bildung. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure und Olein in der Kälte; im letztern Falle entsteht zugleich Glycerinschwefelsäure. (S. Margarinschwefelsäure.)

Darstellung. Ueber die Darstellung der Oleinschwefelsäure vergleiche Margarinschwefelsäure.

Zersetzungen. Aus der wässrigen Lösung der Oleinschwefelsäure scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur Metaoleinsäure aus. Wird die Flüssigkeit, bevor sich die Metaoleinsäure abgeschieden hat, erhitzt, so entsteht die Hydrooleinsäure. Enthalten Metaoleinsäure und Hydrooleinsäure die entsprechenden Margarinverbindungen, so kann die Trennung durch Weingeist geschehen, welcher die Oleinverbindungen schon in der Kälte auflöst.

Hydrooleinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{70} H_{128} O_9$.
Hydrat $C_{70} H_{128} O_9 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 565,10. $O = 100$. 7049,13.
100 Theile C 75,9. H 11,3. O 12,8.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt. Er untersuchte das Hydrat, das Blei- und Silbersalz (l. c.).

Eigenschaften. Die Hydrooleinsäure ist flüssig, in Wasser unlöslich; dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich.

Zersetzungen. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Hydrooleinsäure in Kohlensäure, in Oleen und Elaen und Wasser; nebenbei entstehen noch brenzliche Stoffe.

In den hydrooleinsauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis wie in den hydromargarinsauren Salzen, wie 9 : 2. Die Syrup-artigen Salze dieser Säure halten noch ½ At. Wasser zurück. Beim Erhitzen mit Bleioxyd verliert die Säure 1 At. Wasser.

Vergleichung der Hydrooleinsäure mit der Oleinsäure.

Nach der Analyse von *Chevreul* besteht die Oleinsäure aus $C_{70} H_{120} O_5$. Wird diese Formel von $C_{70} H_{128} O_9$ abgezogen, so bleiben $H_8 O_4$, gleich 4 At. Wasser. Die Hydrooleinsäure entsteht daher aus der Oleinsäure auf gleiche Weise durch die Einwirkung der Schwefelsäure, wie die Hydromargarinsäure aus der Margarinsäure; jedoch wird bei der Bildung der Hydrooleinsäure 1 At. Wasser mehr aufgenommen.

Metaoleinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Bleioxyd, $C_{70} H_{126} O_8$.
Hydrat $C_{70} H_{126} O_8 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 556,10. $O = 100$. 6936,65.
100 Theile C 77,3. H 11,3. O 11,4.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt (l. c.).

Bildung und *Darstellung* ist bereits angegeben. Von anhängender Metamargarinsäure wird sie befreit, wie die Hydrooleinsäure von der Hydromargarinsäure.

Eigenschaften. Die Metaoleinsäure ist noch einige Grade unter 0 flüssig; in Wasser unlöslich; dagegen löslich in Weingeist und Aether.

Zersetzungen. Die Metaoleinsäure erleidet bei der trocknen Destillation dieselbe Zersetzung wie die Hydrooleinsäure.

Die metaoleinsauren Salze verhalten sich wie die hydrooleinsauren. Die auflöslichen Verbindungen sämmtlicher Säuren werden durch viel Wasser in saure Salze zerlegt, gleich den ölsauren und margarinsauren.

Metaoleinsäure ist Hydrooleinsäure — 1 At. Wasser, und entsteht daher auf gleiche Weise wie diese aus der Oleinsäure. Das Verhältniss der Meta- und Hydrooleinsäure zur Meta- und Hydromargarinsäure ist ein gleiches, wie das zwischen Hydromargarinsäure zur Margarinsäure. Der Name Metaoleinsäure ist unrichtig, indem die Anzahl Atome verschieden ist von der der Oleinsäure.

Nach *Fremy* halten sowohl das Silber- als Bleisalz der Hydromargarinsäure, der Meta- und Hydrooleinsäure 1 At. Wasser zurück, so dass die Zusammensetzung:

der wasserfreien Hydromargarinsäure $= C_{70} H_{138} O_8$
» » Hydrooleinsäure $= C_{70} H_{126} O_8$
» » Metaoleinsäure $= C_{70} H_{124} O_7$

sei. Die Hydrate der genannten Säuren enthalten nach dieser Ansicht statt 1 At. 2 At. Wasser, wie die Talgsäure. Wasserfrei sollen die Säuren erhalten werden durch Schmelzen mit Bleioxyd. Es ist aber sehr leicht möglich, dass bei der Schmelzung mit überschüssiger Basis 1 At. Wasser aus den Bestandtheilen der Säure ausgeschieden wird. Auch hat *Fremy* nicht untersucht, ob die Säure, wenn sie aus dem geschmolzenen Salze abgeschieden wird, in der Zusammensetzung keine Veränderung erlitten kat.

Oleen.

$C_3 H_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 21,39. $O = 100$. 266,73.
100 Theile C 85,95. H 14,05.

	Sp. Gewicht.
6 Maass Kohlengas . . .	2,5314
6 » Wasserstoffgas .	0,4128
= 1 Maass Oleengas . . .	2,9442.

Durch directe Wägung wurde 2,875 gefunden.
Von *Fremy* entdeckt (l. c.) und analysirt.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Hydro- und Metaoleinsäure.

Darstellung. Die bei der Destillation der Hydro- und Metaoleinsäure erhaltene Oelschicht wird bei 150° destillirt und dadurch zum Theil vom brenzlichen Oele befreit. Darauf wird das Destillat mit Aetzkali geschüttelt, um die flüchtige Fettsäure zu entfernen, dann einige Tage über Chlorcalcium stehen gelassen. Durch Destillation bei 55° wird das flüchtigere Oleen von dem weniger flüchtigen Elaen getrennt.

Eigenschaften. Farblos, flüssig und schwachen knoblauchartigen Geruch. In Wasser kaum löslich. In Weingeist und Aether sehr leicht löslich. Das Oleen kocht bei 55°. Die Dämpfe des Oleens tödten Vögel. Brennt mit heller Flamme.

Zersetzungen. Zersetzungen des Oleens sind nicht bekannt.

Verbindungen. Das Oleen verbindet sich mit dem Chlor in der Kälte zu Chloroleen.

1 At. Oleen	$C_3 H_6$
1 » Chlor?	Chl_2
= 1 At. Chloroleen? . .	$C_3 H_6 Chl_2$.

Das Oleen kann als das Radical von Aceton betrachtet werden. Im Chloroleen wäre dann O im Aceton durch Chl_2 vertreten. Das Chloroleen ist jedoch nicht näher untersucht. Auch soll sich bei der Einwirkung des Chlors Salzsäure bilden; dann könnte natürlich das Chloroleen nicht wohl aus gleichen Atomen Oleen und Chlor bestehen. Jedoch entsteht auch bei der Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase Chlorwasserstoffsäure.

E l a e n.

$C_9 H_{18}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 64,117. $O = 100$. 800,230.
100 Theile C 85,95. H 14,05.

	Sp. Gewicht.
9 Maass Kohlengas . . .	3,7971
9 » Wasserstoffgas . .	0,6192
= 1 » Elaengas	4,4163.

Von *Fremy* entdeckt, analysirt und gewogen (l. c.).

Bildung. Bei der Destillation der Hydro- und Metaoleinsäure.

Darstellung. Durch wiederholte Destillation für sich und mit Kali wird das Elaen von Oleen und brenzlichen Stoffen befreit.

Eigenschaften. Das Elaen kommt in seinen Eigenschaften mit dem Oleen überein; sein Siedpunkt liegt aber bei 110°. Es ist

wenig in Alkohol löslich, leichter als Wasser und wird von der Schwefelsäure nicht zersetzt.

Verbindungen. Mit Chlor verbindet sich das Elaen zu einer öligen, schweren, angenehm riechenden Flüssigkeit, unter Wärmeentwicklung und Bildung von Salzsäure. Nach einer Analyse von *Fremy* besteht das Chlorelaen aus:

	1 At. Elaen . . .	$C_9 H_{18}$
	1 » Chlor . . .	Chl_2
=	1 » Chlorelaen .	$C_9 H_{18} Chl_2$.

So wie das Oleen als das Radical des Acetons erscheint, erscheint das Elaen als das Radical des Valerons. Der Sauerstoff des Valerons wird im Chlorelaen durch Chlor vertreten.

Elaen	$C_9 H_{18}$
Valeron	$C_9 H_{18} + O$
Chlorelaen . . .	$C_9 H_{18} + Chl_2$.

Elaidin.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Boudet* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. L. 391.).

Vorkommen. Das Elaidin ist in der Natur noch nicht angetroffen worden.

Bildung. Das Elaidin entsteht aus nicht trocknendem Elain, aus Stearin und aus Margarin durch Einwirkung der Salpetersäure, salpetrigen- und schwefligen Säure. Die Einwirkung besteht darin, dass die flüssigen Fette gestehen und die festen Fette eine höhere Consistenz annehmen.

Darstellung. Obgleich die Salpetersäure und schweflige Säure die genannte Wirkung hervorbringen, so geschieht die Umwandlung doch am schnellsten durch salpetrige Säure. *Boudet* giebt folgende Vorschrift: 1 Theil salpetersaures Bleioxyd wird in einer Retorte destillirt, und die salpetrige Salpetersäure in einer Vorlage aufgefangen, in welcher 1 Theil Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. enthalten ist. Von der so erhaltenen Säure werden 2--12 Theile mit 100 Theilen Baumöl so lange geschüttelt, bis es zu erstarren beginnt, und dann ruhig stehen gelassen. Die erstarrte gelbe Masse wird mit Alkohol von 0,833 spez. Gew. erhitzt. Der Alkohol nimmt die gelbe färbende Materie auf. Die erkaltete Masse wird zwischen Fliesspapier ausgepresst. Der Rückstand im Papier ist reines Elaidin. In das Papier zieht sich eine ölartige, nicht weiter untersuchte Flüssigkeit.

Eigenschaften. Das Elaidin ist weiss, fettartig, schmilzt bei 36°, röthet nicht Lakmus, ist in Wasser unauflöslich. In kochendem

Weingeist löst sich $\frac{1}{2}$ Prozent; beim Erkalten trübt sich die alkoholische Lösung. In Aether ist das Elaidin in allen Verhältnissen löslich.

Zersetzungen. 1) Wird das Elaidin der trocknen Destillation unterworfen, so geht in der ersten Hälfte ein gelbliches Destillat über, welches beim Erkalten butterartig erstarrt und aus brenzlichen Oelen und Elaidinsäure besteht. In der zweiten Hälfte geht eine dunkler gefärbte Flüssigkeit über, welche eine der Benzoesäure, Fettsäure?, ähnliche Säure enthält. In der Retorte bleibt ein wenig Kohle.

2) Alkalien zerlegen das Elaidin in Glycerin und Elaidinsäure. Sonstige Zersetzungen sind nicht bekannt.

Betrachtungen über das Elaidin.

Obgleich *Boudet* die nähern Untersuchungen des Elaidins nur mit dem aus Baumöl gewonnenen angestellt hat, so behauptet er doch, dass die übrigen Fettstoffe ganz das gleiche Elaidin liefern. Die Zeit, innerhalb welcher das Oel erstarrt, ist abhängig 1) von der Verschiedenheit der Oele, und 2) von der Quantität der Säure, welche angewandt wurde. 12 Gran einer Salpetersäure, in welcher 3 Gran wasserfreie salpetrige Säure enthalten sind, bringen

100	Theile	Oel von Acaciennüssen	in	43	Minuten	zum	Erstarren.
100	»	Baumöl	»	73	»	»	»
100	»	Haselnussöl	»	103	»	»	»
100	»	Mandelöl	»	160	»	»	»
100	»	Repsöl	»	2400	»	»	»

In Beziehung auf die Quantität der Säure bekam *Boudet* folgende Resultate:

100	Gran	Baumöl	erstarrten	bei	$\frac{1}{33}$	Säure	in	70	Minuten.
100	»	»	»	»	$\frac{1}{50}$	»	»	78	»
100	»	»	»	»	$\frac{1}{95}$	»	»	84	»
100	»	»	»	»	$\frac{1}{100}$	»	»	130	»
100	»	»	»	»	$\frac{1}{200}$	»	»	435	»
100	»	»		»	$\frac{1}{400}$	»	keine Wirkung.		

Die angewandte Säure enthielt auf 4 Gran 3 Gran wasserfreie salpetrige Säure. Der Zusatz von Salpetersäure dient nur, um die Flüchtigkeit der salpetrigen Säure zu vermindern. Die Erstarrung erfolgt daher auch sehr leicht, wenn das Oel über Quecksilber mit Stickoxydgas zusammengebracht wird, zu dem eine kleine Menge Sauerstoff gefügt wurde. Die Gase werden absorbirt, und nach kurzer Zeit ist die Erstarrung beendigt.

Die Erstarrung beruht nicht auf einer Verbindung mit der salpetrigen Säure, auch wird sie nicht bedingt durch eine Oxydation

auf Kosten des Sauerstoffs derselben, indem auch schweflige Säure, nur in längerer Zeit, dieselbe Metamorphose bedingt. Die Umwandlung ist daher eine ähnliche, wie die der Margarinsäure und Oelsäure in Metamargarin- und Metaoleinsäure, oder wie die von Stärke in Gummi und Zucker durch Einwirkung von Säuren.

Elaidinsäure.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Sie enthält 1 At. Wasser. Ihre Sättigungscapacität ist nach der Analyse des Silbersalzes 2,39.

Von *Boudet* entdeckt (l. c.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation des Elaidins und bei der Zersetzung desselben durch Alkalien.

Darstellung. 4 Theile Elaidin, 1 Theil Natronhydrat und 2 Theile Wasser werden zusammen verseift, wodurch elaidinsaures Natron gebildet wird, unter Abscheidung von Glycerin. Die erhaltene Verbindung wird in warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Elaidinsäure scheidet sich in Form eines Oeles ab, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Eigenschaften. Die Elaidinsäure schmilzt bei 44°. Geht sie wieder in den festen Zustand über, so gesteht sie zu kleinen glänzenden Schuppen. Sie röthet stark feuchtes Lakmus. Alkohol und Aether mischen sich mit der Säure in allen Verhältnissen. Sie lässt sich unverändert überdestilliren.

Zersetzungen sind nicht bekannt.

Verbindungen. Die Elaidinsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Die elaidinsauren Salze gleichen ganz den stearin- und margarinsauren Salzen.

Ueber die Zusammensetzung der Elaidinsäure.

Das Elaidin ist eine Verbindung der Elaidinsäure mit Oelsüss, wie das Olein eine von Oelsäure mit Oelsüss. Nach einer Analyse von *Laurent* besteht die aus dem Olein des Baumöls dargestellte Elaidinsäure aus $C_{70} H_{134} O_6 + 2$ aq. Es ist bereits angegeben worden, dass nach *Laurent*'s Untersuchungen die Oelsäure aus $C_{70} H_{134} O_5$ zusammengesetzt sei. Die Bildung der Elaidinsäure würde demnach in einer Oxydation bestehen. Diess ist aber sehr unwahrscheinlich, weil 1) 100 Theile Oel wenigstens 7,09 salpetrige Säure erforderten, um in Elaidin sich umwandeln zu können, aber nach den Angaben *Boudet*'s selbst eine Quantität von $^1/_{800}$ wasserfreier salpetriger Säure diese Umwandlung hervorzubringen vermag, und 2) weil auch schweflige Säure, deren oxydirende Wirkung ungleich

schwächer ist, ebenfalls Elaidin bildet. Auch lässt sich gegen die Richtigkeit der Analyse *Laurent*'s über die Oelsäure mancher Zweifel erheben; so sprechen vor allen Dingen die Untersuchungen *Fremy*'s über die Hydro- und Metaoleinsäure ganz gegen die Resultate *Laurent*'s, während diese Untersuchungen mit der oben angenommenen Formel über die Oelsäure in genauen Zusammenhang gebracht werden können. Sollte jedoch Stearin und Margarin dasselbe Elaidin liefern wie Olein, so würde dieses Verhalten allerdings die Ansicht *Laurent*'s unterstützen; jedoch liegen hierüber keine Untersuchungen vor.

Da das Elaidin bei seiner Verseifung Elaidinsäure und Glycerin liefert, so muss die Umwandlung der Fette, wenn solche wirkliche Glycerinfettsäuren sind, darin bestehen, dass die Fettsäure in Elaidinsäure verwandelt wird. Da nun z. B. das Baumöl Margarinsäure und Oelsäure enthält, so entstehen die einfachen Fragen: Bilden sich 2 Elaidinsäuren, welche der Margarin- und Oelsäure entsprechen? und wie ist die flüssige Substanz beschaffen, welche neben der Elaidinsäure gebildet wird?

P a l m i n.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Boudet* entdeckt.

S. 132 ist angegeben worden, dass aus Ricinusöl (durch Auspressen der Samen von Ricinus communis erhalten) bei seiner Zersetzung durch Kali neben Glycerin 3 eigenthümliche Säuren gebildet werden. Das Ricinusöl, welches hellgelb, dickflüssig, geruchlos und geschmacklos ist, ein spez. Gewicht von 0,988 besitzt, sich in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischen lässt, ist demnach mit dem aus Butyrin, Capronin und Caprinin bestehenden unreinen Butterfett zu vergleichen, indem anzunehmen ist, dass es aus 3 verschiedenen Fetten, aus Ricinstearin, Ricinin und Ricinolein besteht.

Wird das Ricinusöl auf ähnliche Weise wie Baumöl mit salpetriger Säure behandelt, so verwandelt es sich in Palmin; nur ist zu dessen Bildung nöthig, dass die Säure ohngefähr 8 Mal so lange einwirkt. Wird das fest gewordene Oel in kochendem Weingeist gelöst, so scheidet es sich beim Erkalten in opalartigen, nicht krystallinischen Körnern ab.

Eigenschaften. Das Palmin ist vollkommen weiss, von wachsartigem Bruch und schmilzt bei + 66°. Nach einiger Zeit wird es ganz hart und brüchig wie Glas. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der sich besonders beim Kochen mit Wasser entwickelt. In kochendem Alkohol und in Aether ist es leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation giebt es ähnliche Produkte, wie das Ricinusöl, aber keine Palminsäure; namentlich bildet sich ein flüchtiges Oel.

2) Durch kaustische Alkalien wird das Palmin in Glycerin und Palminsäure zersetzt.

P a l m i n s ä u r e.

Zusammensetzung nicht bekannt.

Von *Boudet* entdeckt.

Darstellung. Die Verbindung der Palminsäure mit Kali wird in kochendem Weingeist gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zersetzt. Die Palminsäure scheidet sich ab und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese wird in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in Gestalt seidenglänzender, sternförmiger Nadeln ab.

Eigenschaften. Die Palminsäure schmilzt bei 50°; ist in kochendem Weingeist und in Aether in allen Verhältnissen löslich; sie röthet stark Lakmus. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser.

Zersetzungen. Bei der trocknen Destillation liefert die Säure dieselben Produkte wie das Palmin.

Verbindungen. Die Palminsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen.

Die palminsauren Salze gleichen den elaidinsauren. Die meisten palminsauren Salze sind in Weingeist löslich.

Ueber die Bildung des Palmins und der Palminsäure lassen sich dieselben Betrachtungen anstellen, welche bei Elaidin und der Elaidinsäure angegeben worden. Auch schweflige Säure verwandelt das Ricinusöl in Palmin.

F e t t s ä u r e.

Acidum sebacicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{10}\,H_{16}\,O_3$.
Hydrat $C_{10}\,H_{16}\,O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,30. $O = 100$. 1165,20.
100 Theile C 65,69. H 8,58. O 25,73.

Von *Thenard* entdeckt (Annal. de chim. et de phys. XXXIX. 193.).

Von *Dumas* analysirt (Ann. de chim. et de phys. LVII. 305.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation von Fett (Schweineschmalz, Butter) bildet sich, neben Stearin- und Oelsäure, Essigsäure und brenzlichen Produkten, eine eigenthümliche Säure — Fettsäure.

Darstellung. Fett wird der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure auflöst. Die erkaltete klare wässrige Lösung wird mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag (fettsaures Bleioxyd) wird ausgesüsst, getrocknet und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die zersetzte Flüssigkeit wird aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Fettsäure in Krystallen aus. Durch mehrmaliges Auflösen und Krystallisiren wird sie von der anhängenden Schwefelsäure befreit.

Eigenschaften. Sie ist geruchlos und fast geschmacklos; sie röthet Lakmus, krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln. Sie schmilzt und verflüchtigt sich unzersetzt. In kaltem Wasser ist sie bei weitem schwieriger löslich, als im heissen; Weingeist löst die Säure auf. Aus einer concentrirten Auflösung eines fettsauren Salzes kann die Fettsäure durch eine Säure niedergeschlagen werden.

Die Verbindungen der Fettsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind löslich; das Silber-, das Blei- und das Quecksilberoxydsalz sind unlöslich.

Berzelius hält die Fettsäure für Benzoesäure, welche mit einer organischen Substanz verunreinigt sei. Bei der Benzoesäure sollen die Verschiedenheiten angegeben werden.

Fette.

Die abgehandelten fetten Substanzen, wie das Stearin, Margarin, Olein, ferner das Butyrin, Capronin, Delphinin, Hircin, das Elaidin, Ricinusöl, Palmin etc., können, wie gezeigt worden ist, als Verbindungen der respectiven fetten Säuren mit wasserfreiem Glycerin angesehen werden, und zerfallen wenigstens sämmtlich bei der Einwirkung der Alkalien in die genannten Stoffe.

In der Natur finden sich jedoch diese Fettstoffe nie rein, sondern in mannigfachen Verhältnissen mit einander gemengt, und diese Gemenge werden ganz allgemein *Fette* genannt. Je nachdem das feste Fett, Stearin und Margarin, oder das flüssige Olein überwiegend in den Fetten vorhanden ist, ist die Consistenz derselben verschieden. So bedingt das Stearin und Margarin den festen, das Olein den flüssigen Zustand der Fette. Die festen Fette werden, je nach der Consistenz, Butter, Schmalz und Talg, die flüssigen hingegen Oele genannt. Wie ein natürliches Fett in seine nähern und entferntern Bestandtheile zerlegt werden kann, ist im Vorhergegangenen zur Genüge gezeigt worden. Es bleibt nur noch übrig, über das Vorkommen, die Darstellung und Eigenschaften der natürlich vorkommenden Fette, so wie über die Verbindungen, welche

durch Einwirkung der Salzbasen auf dieselben erhalten werden, nämlich über die sogenannten Seifen und Pflaster, das Wichtigste mitzutheilen. Es versteht sich jedoch von selbst, dass die Fette in ihren Hauptverhältnissen ganz mit dem übereinstimmen, was bereits bei den einzelnen Fettstoffen erwähnt worden ist.

Die Zusammensetzungen so gemengter Stoffe, wie die Fette, können natürlich kein wissenschaftliches Interesse haben, wesshalb ich die bekannten analytischen Resultate übergehe. Eine Zusammenstellung derselben, welche in praktischer Beziehung nicht gleichgültig sind, findet sich in *L. Gmelin*'s Handbuch der theoretischen Chemie. III. 438. 3te Auflage. Sie enthalten C 74—81, H 10—14, O 4—15 in 100 Theilen.

Vorkommen. Die Fette finden sich sowohl im Thierreich als im Pflanzenreich. Im Thierreich sind an gewissen Stellen des Körpers die Zellen mit Fett gefüllt. Diess ist besonders zunächst unter der Haut der Fall, wo diese Fettansammlung *Panniculus adiposus* genannt wird; ferner in der Bauchhöhle in dem sogenannten Netz, *Omentum*; um die Nieren, in den röhrenförmigen Kanälen der Knochen, und hie und da in den von den Muskeln gebildeten Zwischenräumen. Das Fett des Thierreichs erscheint als Oel, Schmalz, Butter und Talg.

Im Pflanzenreich findet sich das Fett vorzüglich in den Saamen, und zwar in den Saamenlappen, selten in dem Perispermium (Mohn) und in dem den Saamen umgebenden Fleische (Olive). In der Wurzel wird selten Fett angetroffen. (Cyperus esculentus und Valeriana officinalis.)

Darstellung. Ist das im Thierreich vorkommende Fett im Zellgewebe enthalten, so besteht die Darstellung desselben einfach darin, dass das Fett enthaltende Zellgewebe zerschnitten in heisses Wasser gebracht wird. Das Fett schmilzt, sammelt sich oberhalb des Wassers an und wird nach dem Erkalten abgenommen. Es wird dann wieder geschmolzen und nach dem Verdunsten des Wassers geseiht, um es vom noch vorhandenen Zellgewebe zu befreien. Enthalten die Pflanzenstoffe das Fett in grosser Menge, wie z. B. die Saamen, so wird dasselbe durch Auspressen erhalten. Die Saamen werden zerstossen, und entweder ohne vorherige Erwärmung (kalt geschlagenes Oel) oder nach stattgefundener mässiger Erhitzung ausgepresst. Im erstern Falle ist die Ausbeute geringer als im zweiten; aber das Oel ist reiner und besitzt keinen unangenehmen, oft brenzlichen Nebengeschmack und Geruch. Das ausgepresste Oel wird einige Tage stehen gelassen, nachdem es sich geklärt vom Bodensatz abgegossen und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Auch durch Kochen mit Wasser kann in einigen

Fällen (Cacaobutter) das Fett abgeschieden werden. Die Oliven werden vor dem Auspressen in Haufen gelegt; sie fangen an zu gähren und können dann vollständiger ausgepresst werden.

Enthalten Pflanzen- und Thierstoffe nur wenig Fett, so werden dieselben mit Aether ausgekocht. Aus der ätherischen Lösung wird durch Abdampfen das Fett erhalten.

Eigenschaften. Die Eigenschaften der Fette kommen im Wesentlichen mit den Eigenschaften der einzelnen Fettsubstanzen überein. Sie sind sämmtlich in Wasser unlöslich. In kaltem Weingeist sind sie mit Ausnahme des Ricinusöl wenig oder gar nicht löslich; sie lösen sich um so reichlicher, je mehr Oelfett darin enthalten ist. Dagegen werden sie in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aber besonders das Stearinhaltige Fett grösstentheils aus. Alle Fette werden vom Aether gelöst, die Stearin-haltigen aber in geringster Menge; auch in Aceton, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff sind sie löslich. Die Fette lösen bei 150° Schwefel und Phosphor auf etc. Wird bei 260° Schwefel mit Leinöl gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und es entsteht eine zähe Masse — Schwefelbalsam —, welche bei der Destillation eine Verbindung von C_3 S zurücklässt. (*Harff*, *Radig.*) Die Fette haben grosse Neigung, sich in Thon einzuziehen; desshalb benutzt man Pfeiffenthon, um Fettflecken aus Papier, Zeug etc. hinwegzuschaffen.

Zersetzungen. 1) In wohlverschlossenen Gefässen erleiden die Fette keine Veränderung. Es ist aber beim Olein angegeben worden, dass die Oele in trocknende und nicht trocknende zu unterscheiden sind; je nachdem sie die Fähigkeit besitzen, der Luft in dünnen Lagen dargeboten, zu einer durchsichtigen harzähnlichen Masse einzutrocknen oder nicht. Zu den trocknenden Oelen gehören: das Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Wallnussöl, Traubenkernöl etc. Werden die trocknenden Oele in Masse der Luft dargeboten, so werden sie dickflüssiger, dunkler, erhalten einen ranzigen Geruch und reagiren sauer. Durch Behandlung mit Bittererde kann die Säure hinweggenommen werden. Ob die Säuren, welche auf die bezeichnende Weise entstehen, von einem eigenthümlichen Fette herrühren, auf ähnliche Weise wie die Delphinsäure von dem Delphinöl, oder die Buttersäure von dem Butyrin, ist bei den Pflanzenfetten nicht untersucht. Es ist jedoch bei der Baldriansäure (S. 125.) angegeben worden, dass sehr wahrscheinlich diese Säure von einem solchen Fette herrühre. Gewöhnlich wird die Eigenschaft sauer zu werden, schleimigen fremden organischen Stoffen zugeschrieben. Jedoch wird bei diesen Veränderungen Sauerstoffgas absorbirt und Kohlensäure und Wasserstoffgas ent-

wickelt. Nach Untersuchungen, welche *Saussüre* mit Nussöl angestellt hat, welches in einer 3 Linien dicken Lage über Quecksilber mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht wurde, ergab sich, dass im Schatten in den ersten 8 Monaten nur 3 Maasstheile Sauerstoff absorbirt wurden; nun aber erfolgte binnen 10 Tagen (im August, also bei höherer Lufttemperatur) eine rasche Absorption von 60 Maass; diese nahm dann wieder ab und hörte Ende October gänzlich auf. Während der ganzen Zeit wurden 145 Maass Sauerstoff aufgenommen, und nur 21 Maass Kohlensäuregas entwickelt. Der Rückstand stellte eine durchsichtige Gallerte dar, welche auf Papier keine Fettflecken machte. Die bei der raschen Absorption stattfindende Wärmeentwicklung ist oft gross genug, um leicht brennbare poröse Gegenstände, als Lampenruss, Hanf, Baumwolle, zu entzünden. Substanzen dieser Art, die mit Leinöl befeuchtet worden waren, entzündeten sich oft schon binnen 24 Stunden; ein Umstand, der oft Veranlassung zu grossen Feuersbrünsten in grossen Waarenlagern, in Baumwollen- und Tuchmanufacturen gewesen ist. Ob durch die Absorption von Sauerstoff besonders das Glycerin oder die Fettsäure eine Zersetzung erleidet, oder ob das Fett als Ganzes verändert wird, sind Fragen, welche nicht beantwortet werden können wegen Mangel an Erfahrungen.

Die nicht trocknenden Oele, als Mandelöl, Olivenöl, Repsöl, Senföl etc., in Masse der Luft dargeboten, werden gleich den trocknenden Oelen, nur noch schneller, ranzig und sauer; sie bilden aber, in dünnen Lagen der Luft dargeboten, eine schwierige dickliche Masse. Auch diese absorbiren Sauerstoff, entwickeln Kohlensäure etc.

2) Die Fette können ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden. Bei der trocknen Destillation entstehen, wie bei den einzelnen Fettstoffen angegeben worden, neben verschiedenen brenzlichen Produkten, Stearinsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Fettsäure (Benzoesäure, *Berzelius*) etc. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Zersetzungsprodukte grösstentheils durch Zersetzung des Glycerins gebildet werden. Die Zersetzung der Fette beginnt zwischen 300—320°, und erfordert später eine immer steigende Temperatur. (Vergl. trockne Destillation.)

3) Die Einwirkung der Salpetersäure, der salpetrigen und schwefligen Säure ist bereits beim Elaidin angegeben worden. Ein Ueberschuss von Salpetersäure verwandelt die Fette zuletzt in Kleesäure.

4) Von Chlor, Brom und Iod werden die Fette zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure.

5) Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Margarin, Olein

und Baumöl ist bereits (S. 147.) angegeben worden. Sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure äussern auf fette Oele keine Einwirkung. Enthält aber das Fett noch andere Stoffe, so bilden diese mit der Schwefelsäure Verbindungen, die in den Oelen unlöslich sind. Hierauf gründet sich die Reinigungsmethode der Oele durch Schwefelsäure.

6) Alkalien verwandeln die Fette in fettsaure Salze — Seifen — und in Glycerin.

Verbindungen. Die Fette verbinden sich mit Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorarsenik etc.; sie lösen mehrere organische Basen, als Morphium, Cinchonin etc., auf.

Seifen und Pflaster.

Unter Seifen werden im gewöhnlichen Leben gemeinschaftliche Verbindungen der Stearin-, Margarin- und Oelsäure mit Kali und Natron verstanden, welche erhalten werden, indem die in der Natur vorkommenden fetten Substanzen, welche fast sämmtlich Gemenge von Stearin, Margarin und Olein sind, mit Kali oder Natron zersetzt werden. Die übrigen fettsauren Salze, welche sich von den alkalischen durch Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden, pflegt man in der Regel nicht mit dem Namen Seife zu belegen, Die unlösliche Bleioxydseife ist unter dem Namen Bleipflaster bekannt.

Es werden harte und weiche Seifen, so wie Kali- und Natronseife unterschieden. Je mehr Talg- und Margarinsäure ein Fett bei seiner Verseifung liefert, desto härter wird die Seife; je mehr Oelsäure, um so weicher. Kali giebt im Allgemeinen weichere Verbindungen als Natron. Die härteste Seife würde demnach erhalten werden durch Verbindung reiner Stearinsäure mit Natron; die weichste durch Verbindung der Oelsäure mit Kali. Demnach liefern das Leinöl, Nussöl, Hanföl, überhaupt die trocknenden Oele, welche fast gar kein Margarin und Stearin enthalten, nur weiche Seifen. Baumöl, welches viel Margarin enthält, Hammeltalg, Schweineschmalz etc., feste Seifen.

Um Fett zu verseifen, ist eigentlich nur so viel Alkali nöthig, um das Fett zu neutralisiren. Es wird jedoch immer ein Ueberschuss von Alkali angewandt, damit sich die Seife vollständig vom Wasser trennt, was nicht der Fall ist, wenn das Wasser nicht Alkali aufgelöst enthält, weil die Seife in reinem Wasser löslich ist. Wird weniger Alkali genommen als nöthig ist, um mit dem Fett neutrale Salze zu bilden, so verbindet sich das überschüssige Fett mit dem fettsauren Salz zwar nicht chemisch, aber doch so innig, dass das Ganze eine Emulsion-artige Masse bildet. Diese

Masse wird Seifenleim genannt. Bei der Seifenbereitung wird zuerst durch eine schwache alkalische Lauge der Seifenleim gekocht, und dieser dann durch mehr und stärkere Lauge in Seife verwandelt. Da das Glycerin und die Fettsäuren, zum Theil wenigstens, im wasserfreien Zustande in den Fetten enthalten sind, und bei ihrer Abscheidung Wasser chemisch binden, so versteht es sich von selbst, dass die Quantitäten Säure und Glycerin, wenn sie rein dargestellt werden, mehr betragen müssen, als die angewandten Fette. So lieferten 100 Theile Elain-haltiges Margarin:

Margarinsäure	78,0
Oelsäure	18,4
Glycerinhydrat	8,5
	104,9.

Weiche Seife.

Grüne Seife. Kaliseife.

Die weiche Seife wird aus Hanföl und Talg mittelst kaustischem Kali bereitet. Je weniger Talg genommen wird, desto weicher ist die Seife. Sie löst sich leicht in Wasser auf; die Auflösung schäumt stark. Auch in Weingeist ist sie vollkommen löslich. Sie hält sehr viel Wasser zurück. 100 Theile grüne Seife enthalten 9,5 Kali, 44,0 fette Säuren und 46,5 Wasser.

Feste Seife.

Natronseife.

Die feste Natronseife wird entweder aus Natron und Fett, oder aus Kali und Fett bereitet. Im letztern Falle wird die erhaltene Kaliseife durch Chlornatrium in Natronseife verwandelt. Das wässrige Kali wird mit dem Fett längere Zeit gekocht; ist die Verbindung von Statten gegangen, so wird Kochsalz hinzugefügt und von Neuem gekocht. In der Ruhe erhebt sich eine Mischung von Seife und Wasser über die Seifensiedermutterlauge, welche das überschüssige Kali und Chlorkalium, kohlensaures Kali und Natron nebst Oelzucker enthält. Diese harte Seife wird in südlichen Ländern aus Baumöl (Oelseife, venetianische Seife, spanische Seife etc.), in den nördlichen aus thierischem Fett (Talgseife) bereitet. Die gewöhnliche venetianische Seife enthält 8,56 Natron, 60,94 Oel- und Stearinsäure, 30,50 Wasser.

Die Seife wird zum Waschen, zum Walken des Tuchs und in der Heilkunde gebraucht. Die weiche Seife wäscht besser als die harte, weil sie mehr Alkali enthält. Die Anwendung der Seife zum Waschen gründet sich auf zwei Umstände: 1) auf ihr Vermögen, fette Stoffe von Zeug aufzunehmen, damit eine emulsionsartige Masse zu bilden, welche sich im Seifenwasser auflöst; 2) auf

die Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze in 2-, 3- und 4fach saure Salze und freies Alkali durch vieles Wasser zerlegt werden. (S. 135.) Das freie Alkali wirkt auf die Unreinigkeiten des Zeugs; diese bilden theils mit dem Alkali auflösliche, theils solche Verbindungen, die nicht mehr an dem Zeuge haften, während das abgeschiedene saure fettsaure Salz die Oberfläche des Zeuges glatt hält. Die Verbindungen der fetten Säuren mit den alkalischen Erden und Erden sind unauflöslich. Wasser, welches viele Erdsalze aufgelöst enthält, kann nicht zum Waschen gebraucht werden, weil sich die fetten Säuren mit den Erden zu unlöslichen Seifen verbinden, welche sich auf das Zeug niederschlagen, sich darauf befestigen und sich nicht wegspülen lassen. Ein solches Wasser heisst hartes Wasser und kann durch Kochen verbessert werden.

Bleipflaster.

Bleioxydseife.

Die Bleioxydseife wird durch längeres Kochen von 5 Theilen Bleiglätte mit 9 Theilen Baumöl und etwas Wasser gebildet, wobei das Oel auf dieselbe Weise verseift wird wie durch Alkali. Das Bleipflaster ist gelblich weiss, in der Kälte spröde, in der Wärme zähe, klebend und zuletzt schmelzend. Nicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich.

Sämmtliche bis jetzt abgehandelte Fettstoffe sind Verbindungen von wasserfreiem Glycerin mit Stearin-, Margarin-Säure etc. Es finden sich aber in der Natur noch 2 Fette, in welchen die Margarin- und Oelsäure nicht mit Glycerin, sondern mit 2 eigenthümlichen organischen Basen verbunden sind; diese Fette sind der *Wallrath* und das *Wachs*. Der erstere kann als eine Verbindung von Margarinsäure und Oelsäure mit Cetyloxyd betrachtet werden, welches in dem Augenblick seiner Abscheidung 1 At. Wasser aufnimmt, und einen festen fettartigen Körper darstellt, welcher *Aethal* genannt wird; das letztere erscheint als eine Verbindung von Margarinsäure mit einer organischen Substanz, welche in ihrem freien Zustande *Cerain* genannt wird. Das Aethal und das Cerain verhalten sich zu den genannten Säuren ganz auf gleiche Weise, wie das Glycerin; sie werden daher abgeschieden, wenn Wallrath und Wachs durch Alkalien verseift werden.

Aethal.

$C_{32}\,H_{66}\,O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 246,16. $O = 100$. 3070,22.

100 Theile C 79,6. H 13,8. O 6,6.

Von *Chevreul* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. VII. 157.) und analysirt. *Dumas* und *Peligot* haben das Aethal näher untersucht und ebenfalls analysirt. Die Resultate, welche die letztern Chemiker erhielten, stimmen ganz mit den von *Chevreul* und der angenommenen Formel überein. (Ann. de chim. et de phys. LXII. 5--23.). Der Name Aethal ist von den ersten Silben von Aeth-er und Al-kohol genommen. Die Gründe werden später entwickelt werden.

Vorkommen. Im Wallrathfett.

Darstellung. 1) Gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat werden mit 2 Theilen Wasser in einem Kolben mehrere Tage lang bei einer Temperatur von 50—90° unter öfterem Schütteln digerirt. Die gebildete Seife wird mit Weinsäure zersetzt und die abgeschiedene Masse, aus Margarinsäure, Oelsäure und Aethal bestehend, mit Barytwasser digerirt. Das Gemisch von margarin- und ölsaurem Baryt und von Aethal wird durch Waschen mit kochendem Wasser vom überschüssigen Baryt befreit und hierauf getrocknet. Aus der trocknen Masse wird durch kalten absoluten Weingeist das Aethal aufgelöst. Die Barytsalze bleiben zurück. Die weingeistige Lösung wird verdunstet und der Rückstand abermals in wenig Weingeist oder Aether aufgelöst, wobei noch etwas Barytsalz zurückbleibt. Beim Abdampfen bleibt sodann das reine Aethal. Dasselbe wird geschmolzen, um alles Wasser auszutreiben, und dann destillirt. *Chevreul.*

2) *Dumas* und *Peligot* geben folgende Vorschrift: 2 Theile Wallrath und 1 Theil Kalihydrat werden durch Schmelzen vereinigt. Die gebildete Seife wird zuerst mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelt. Durch Erwärmen bilden das Aethal und die abgeschiedenen Säuren eine ölige Schicht oberhalb der Flüssigkeit, welche abgenommen wird. Die erhaltene Masse wird zum zweiten Male auf die angegebene Weise verseift, um den noch unzersetzten Wallrath zu zersetzen. Die Seife wird abermals durch Salzsäure abgeschieden und mit verdünntem Kalkbrei im Ueberschuss digerirt. Es entstehen Kalkseifen und Aethal; das letztere wird durch Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst; die ätherische Lösung hinterlässt nach der Verdampfung reines Aethal. Bei der Destillation desselben darf kein Rückstand bleiben.

Eigenschaften. Das Aethal ist ein festes, durchscheinendes, krystallinisches, glänzendes Fett; es ist geruch- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Es schmilzt bei 48° und gesteht bei derselben Temperatur. Es ist vollkommen flüchtig und verdampft schon beim Kochen des Wallraths mit ätzendem Kali.

An der Luft brennt es angezündet wie Wachs. In Wasser ist das Aethal unlöslich; in Weingeist von 0,812 spez. Gewicht löst es sich bei 54 ° in allen Verhältnissen und krystallisirt beim Erkalten zum Theil heraus.

Bei Betrachtung der Zersetzungen, welche das Aethal erleidet, wird die Ansicht zu Grunde gelegt, dass dasselbe ein Hydrat von $C_{32}\,H_{66} + O$ ist.

Das Radical dieses Oxyds, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, wird Cethyl genannt. Demnach ist:

Cethyl $= C_{32}\,H_{66}$.
Cethyloxyd $= C_{32}\,H_{66} + O$.
Cethyloxydhydrat (Aethal) $= (C_{32}\,H_{66})\,O + aq$.

Zersetzungen. 1) Das Aethal erleidet an der Luft keine Veränderung.

2) Salpetersäure zersetzt das Aethal in der Kälte nicht. Beim Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure, und es bildet sich eine eigenthümliche, nicht näher untersuchte Säure, welche auch durch Zersetzung des Stearins erhalten wird.

3) Werden gleiche Volumina Chlorphosphor und Aethal in einer Retorte zusammen gekocht, so findet eine lebhafte Reaction statt; es bildet sich Salzsäure, Phosphorsäure und Chlorcethyl. Durch den Chlorphosphor wird das Hydratwasser des Aethals zerlegt, und die gebildete Salzsäure bildet mit dem Cethyloxyd Wasser und Chlorcethyl.

1 At. Cethyloxyd	$C_{32}\,H_{66}\,O$
1 » Chlorwasserstoffsäure .	$H_2\ \ Chl_2$
	$C_{32}\,H_{68}\,O\,Chl_2$

bilden:

1 At. Chlorcethyl	$C_{32}\,H_{66}\ \ Chl_2$
1 » Wasser	$H_2\ O$
	$C_{32}\,H_{68}\,O\,Chl_2$.

4) Wird Aethal mehrmals mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so geht eine ölartige Verbindung über, welche Ceten genannt wird. Die wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Aethal nicht allein das Hydratwasser, sondern verursacht auch wegen seiner grossen Verwandtschaft die Bildung von Wasser aus den Bestandtheilen des Cetheloxyds.

1 At. Aethal . .	$C_{32}\,H_{68}\,O_2$

zerfallen in:

1 At. Ceten . . .	$C_{32}\,H_{64}$
2 » Wasser . .	$H_4\ O_2$
	$C_{32}\,H_{68}\,O_2$.

5) In der Kälte wirkt die Schwefelsäure auf das Aethal nicht ein. Wird aber die Masse im Wasserbade erhitzt, und beide Körper unter einander gerührt, so verbinden sich beide Körper, es entsteht Cythyloxydschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure. Beim Erhitzen findet wechselseitige Zersetzung statt.

6) Das Aethal erleidet durch Einwirkung von Alkalien keine Veränderung.

7) Kalium verursacht im geschmolzenen Aethal eine reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas. Die klare Flüssigkeit bleibt bei einer nicht weit über den Schmelzpunkt des Aethals gehenden Temperatur vollkommen hell und durchsichtig. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit etwas dick und die Zersetzung muss durch eine höhere Temperatur unterstützt werden. Entwickelt sich auf dem Wasserbade zuletzt kein Gas mehr, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer weissen Masse, welche alkalisch reagirt. Wird diese mit verdünnter Salzsäure gekocht, so scheidet sich unverändertes Aethal aus. Diese Masse ist daher wahrscheinlich eine Verbindung von Kali mit Cethyloxyd. Das Cethyloxyd nimmt im Augenblick, als es sich vom Kali trennt, 1 At. Wasser auf und bildet Aethal. Wirkt ein Ueberschuss von Kalium bei erhöhter Temperatur fortdauernd ein, so wird zuletzt das Aethal vollkommen zersetzt. Die Masse färbt sich dunkel, es wird Kohle abgeschieden etc.

C e t e n.

$C_{32}\, H_{64}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 228,16. $O = 100$. 2845,26.
100 Theile C 85,9. H 14,1.

		Sp. Gewicht.
64 Maass Kohlengas	. . .	26,982
64 » Wasserstoffgas	.	4,403
= 4 Maass Cetengas	. . .	31,385.

$$1 \text{ Maass Cetengas} = \frac{31,385}{4} = 7,846.$$

Durch directe Wägung wurde 8,007 gefunden.

Von *Dumas* und *Peligot* entdeckt und untersucht. (Ann. de chim. l. c.)

Bildung. Bei der trocknen Destillation des Aethals mit überschüssiger Phosphorsäure.

Darstellung. Wie angegeben wurde, zerfällt das Aethal, wenn es einigemal mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wird, in Ceten und Wasser. Die Phosphorsäure muss rein sein. Wird

gewöhnliche glasige Phosphorsäure angewandt, so ist die Zersetzung nur unvollständig.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit, farblos, hinterlässt auf Papier einen Fettflecken. Siedet ohngefähr bei 275°. Unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist und Aether. Es besitzt einen eigenthümlichen Geschmack, brennt mit reiner weisser Flamme.

Zersetzungen und Verbindungen des Cetens sind nicht bekannt.

Vergleichung des Cetens mit dem Aethal.

Wie die Stearinsäure als eine Verbindung von Stearon und Kohlensäure betrachtet werden kann, weil sie durch Destillation mit Kalk in diese Produkte zerfällt, kann auch das Aethal für eine Verbindung von Ceten mit 2 At. Wasser angesehen werden. Diese Ansicht ist von *Dumas* und *Peligot* angenommen worden. Wir betrachten jedoch das Ceten als ein Zersetzungsprodukt des Aethals und erklären die Bildung des Cetens aus dem Aethal auf gleiche Weise, wie die des ölbildenden Gases aus dem Weingeist, wenn derselbe mit einer grossen Quantität Schwefelsäure destillirt wird.

Chlorcethyl.

Chlorwasserstoffsaures Ceten. (*Dumas* und *Peligot.*)

$C_{32}\ H_{66}\ Chl_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 264,16. $O = 100$. 3300,39.

100 Theile C 64,1. H 12,4. Chl 13,5.

Von *Dumas* und *Peligot* entdeckt und analysirt (l. c.).

Bildung. Bei Zersetzung des Aethals durch Chlorphosphor.

Darstellung. Gleiche Volumina Aethal und Chlorphosphor, beide Stoffe möglichst zerkleinert, werden in einer Retorte mit einander gemischt. Nach einiger Zeit findet eine lebhafte Einwirkung statt, die beiden Körper schmelzen, und erhitzen sich unter Entwicklung einer grossen Menge Chlorwasserstoffsäure. Wird nach stattgefundener Reaction die Retorte erhitzt, so entweicht zuerst der überschüssig zugesetzte Chlorphosphor, als anderthalb und dritthalb Chlorphosphor, und zuletzt sublimirt Chlorcethyl. In der Retorte bleibt Phosphorsäure, wahrscheinlich gemengt mit Cethyloxydphosphorsäure. Das Chlorcethyl wird, um es vollständig vom Aethal zu befreien, nochmals über Chlorphosphor destillirt. Das erhaltene Chlorcythyl wird einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das ölartige Produkt, welches sich dabei ausscheidet, wird, um jede Spur Phosphorsäure und Chlor hinwegzunehmen, einigemal mit Wasser ausgekocht. Es wird zuletzt im luftleeren Raume getrocknet.

Die *Eigenschaften*, *Zersetzungen* und möglichen *Verbindungen* sind nicht bekannt. Wird das Aethal als eine Verbindung von Ceten

und Wasser betrachtet, so erscheint das Chlorcethyl als chlorwasserstoffsaures Ceten. (*Dumas.*)

$$C_{32}\,H_{64} + Chl_2\,H_2.$$

Cethyloxydschwefelsäure.

Cetenschwefelsäure. Cethylschwefelsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{32}\,H_{66}\,O + 2\,S\,O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 317,16. $O = 100$. 3959,74.
100 Theile C 61,75. H 10,10. O 2,52. $S\,O_3$ 25,33.

Von *Dumas* und *Peligot* entdeckt. Sie analysirten das cethyloxydschwefelsaure Kali, und fanden es zusammengesetzt C 53,1, H 9,2, O 2,1, ($S\,O_3\,K$) 24,0, $S\,O_3$ 11,7 = 1 At. Cethyloxyd + 1 At. Kali + 2 At. Schwefelsäure.

Die Cethylschwefelsäure ist nur in Verbindung mit Kali bekannt.

Darstellung des cethylschwefelsauren Kalis. Aethal und Schwefelsäure werden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in Weingeist gelöst und mit Kali gesättigt. Es bildet sich schwefelsaures Kali, welches in Weingeist unlöslich, und cethylschwefelsaures Kali, welches gelöst bleibt. Die weingeistige Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit Aether geschüttelt, welcher das überschüssige Aethal auflöst und das cethylschwefelsaure Kali ungelöst lässt. Die Operation kann einigemal wiederholt werden.

Das cethylschwefelsaure Kali ist vollkommen weiss und besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen.

Dumas und *Peligot* betrachten die Cethyloxydschwefelsäure als eine Verbindung von

1 At. Ceten	$C_{32}\,H_{64}$	
1 » Wasser	$H_2\,O$	
2 » Schwefelsäure . .		$2\,S\,O_3$
= 1 At. Cetenschwefelsäure	$C_{32}\,H_{66}\,O + 2\,S\,O_3$.	

Cetin.

Wallrathfett, Wallrath.

100 Theile reines Wallrathfett enthalten nach *Chevreul:*

C 81,6. H 12,8. O 5,6.

Vorkommen. Der Wallrath findet sich in besondern Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus, Tursio, microps* und *Orthodon* und des *Delphinus edentulus* im Wallrathöl aufgelöst. Nach dem Tode der Thiere scheidet es sich aus dem Oele ab und wird durch Filtration und Behandeln mit verdünnter Kalilauge vom anhängenden Oele befreit.

Darstellung des reinen Wallrathfett. Der im Handel vorkommende Wallrath enthält ausser Wallrathfett noch ein anderes Fett, welches ihn durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Weingeist entzogen werden kann.

Eigenschaften. Aus der heissen weingeistigen Auflösung krystallisirt das Wallrathfett in zarten, weissen, perlglänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 49° und verflüchtigt sich bei abgehaltener Luft und bei einer Temperatur von 360° ohne Zersetzung. Es ist in Wasser unlöslich; löst sich aber in kochendem Weingeist; beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge wieder aus. Auch in Aether, Holzgeist, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Brennt mit heller Flamme, wie Wachs.

Die *Zersetzungen* des Cetins kommen im Allgemeinen mit den der schon abgehandelten Fette überein. Es verseift sich mit Kali viel langsamer als Talg, und bildet bei der Verseifung Margarinsäure, Oelsäure und Aethal.

Ueber die Zusammensetzung des Cetins.

Nach *Chevreul* liefern 100 Theile Cetin bei der Verseifung 60,96 Theile Margarin- und Oelsäure und 40,64 Theile Aethal. Wird angenommen, das Cetin sei eine Verbindung von 2 At. margarinsaurem Cethyloxyd und 1 At. ölsaurem Cethyloxyd, so würden 100 Theile Cetin 61,95 Theile Margarin- und Oelsäure und 41,20 Theile Aethal liefern, was in der That mit den Untersuchungen von *Chevreul* so genau übereinstimmt, als bei so verwickelten Verhältnissen nur immer erwartet werden kann. Das Verhältniss der Margarinsäure zur Oelsäure in den 61,95 Theilen muss sich dann verhalten wie 32,74 : 29,91.

Nach *Chevreul*'s Angaben liegt der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säuren bei 45°, und auch dieses stimmt mit dem eines Gemenges von Margarin- und Oelsäure in dem oben genannten Verhältnisse. Also:

2 At. margarinsaures Cethyloxyd	=	2 At. Margarinsäure		$C_{70}\,H_{134}\,O_6$
		2 » Cethyloxyd	.	$C_{64}\,H_{132}\,O_2$
+				
1 At. ölsaures Cethyloxyd	=	1 » Oelsäure	. .	$C_{70}\,H_{120}\,O_5$
		1 » Cethyloxyd	.	$C_{32}\,H_{66}\,O$
		1 » Wasser	. .	$H_2\,O$
= 1 At. Cetin				$C_{226}\,H_{454}\,O_{15}$.

Nach dieser Hypothese würde sich jedoch im ölsauren Cethyloxyd die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis verhalten,

wie 5 : 1, während in den ölsauren Salzen das Verhältniss wie 5 : 2 ist. Diesem Verhältniss würde die Formel:

(1 At. Oelsäure + 2 At. Cethyloxyd) + (1 At. Margarinsäure + 1 At. Cethyloxyd)

besser entsprechen.

Dumas betrachtet das Cetin als:

2 At. Margarinsäure 2 » Ceten 2 » Wasser	2 At. margarinsaures Ceten	
+	+	1 At. Cetin.
1 » Oelsäure 1 » Ceten 1 » Wasser	1 At. ölsaures Ceten.	

C e r a i n.

$C_{18}\ H_{38}\ O_7$.

100 Theile C 80,328. H 13,843. O 5,829.

Von *Boudet* und *Boissenot* entdeckt (Journ. de pharm. XIII. 43.). Von *Ettling* analysirt (Annal. der Pharm. II. 253—267.).

Vorkommen. Das Cerain findet sich in Verbindung mit Margarinsäure im Cerin, dem Hauptbestandtheil des Wachses.

Darstellung. Cerin wird durch Kochen mit alkalischer Lauge verseift. Die erhaltene Seifenmasse wird getrocknet, fein gerieben, mit kaltem Weingeist das margarinsaure Kali ausgezogen, und der Rückstand mit destillirtem Wasser und etwas Salzsäure ausgekocht. Zuletzt wird die Salzsäure durch reines Wasser weggewaschen.

Eigenschaften. Das Cerain stellt eine harte, spröde, brüchige Masse dar, die in einer Hitze siedender starker Kalilauge noch nicht schmilzt. Es ist in Wasser und kaltem Weingeist unlöslich. In heissem Weingeist ist es wenig löslich, beim Erkalten gesteht die heisse Lösung gallertartig. Das Cerain löst sich leicht in Aether und Terpentinöl. Es verflüchtigt sich fast vollständig ohne Zersetzung.

Die Alkalien äussern keine Wirkung auf das Cerain.

Vergleichung des Cerains mit dem Aethal und Glycerin.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Cerain sich zur Margarinsäure verhält, wie das Aethal und das Glycerinhydrat zu derselben. Da nun angenommen wurde, das Aethal sei das Hydrat des Cethyloxyds, und bilde sich erst durch Wasseraufnahme bei seiner Ausscheidung aus dem Cetin, so kann diesem Verhalten entsprechend auch angenommen werden, das Cerain sei nicht schon als solches im Cerin enthalten, sondern entstehe erst bei

seiner Abscheidung durch Bindung von 1 At. Wasser. Im Falle die angenommene Formel das wirkliche Atom-Gewicht des Cerains ausdrückt, so würde im Wachse $C_{18}\ H_{36}\ O_6$ enthalten sein, und das Cerain wäre das Hydrat dieser Verbindung. Das wasserfreie Cerain lässt sich demnach als ein organisches Radical betrachten, und alles, was S. 140 über das Glycerin angeführt wurde, lässt sich auch auf das Cerain anwenden. Demnach wäre:

Glycyl	$C_6\ H_{14}\ O_3$.
Wasserfreies Glycerin .	$C_6\ H_{14}\ O_3 + O_2$.
Cerayl	$C_{18}\ H_{36}\ O_4$.
Wasserfreies Cerain . .	$C_{18}\ H_{36}\ O_4 + O_2$.
Cethyl	$C_{64}\ H_{132}$.
Wasserfreies Aethal . .	$C_{64}\ H_{132} + O_2$.

Fernere Untersuchungen müssen zeigen, in wiefern diese Hypothesen Glauben verdienen.

Cerin.

100 Theile C 78,86. H 13,49. O 7,65.

John stellte zuerst das Cerin aus dem Wachse dar (dessen chemische Schriften. IV. 38.).

Von *Ettling* analysirt (Annal. der Pharm. l. c.).

Vorkommen. Das Cerin macht den Hauptbestandtheil des Wachses aus.

Darstellung. Reines Wachs wird einigemal mit dem 10fachen Gewichte kochenden Alkohols ausgezogen. Die beim Erkalten niedergefallenen Flocken werden abermals in Weingeist gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt, dann ausgepresst und getrocknet.

Eigenschaften. Weiss von 0,969 spez. Gewicht. In heissem Weingeist, in Aether und Terpentinöl löslich. Härter als Wachs, zwischen den Zähnen knetbar, geruchlos.

Zersetzungen. Liefert bei der trocknen Destillation Margarinsäure, etwas Cerin, Gase, Essigsäure etc.

Kochendes Kali zerlegt das Cerin in Margarinsäure und Cerain.

Miricin.

$C_{18}\ H_{38}\ O_7$.

100 Theile C 80,32. H 13,84. O 5,83.

Von *Ettling* analysirt. Von *John* zuerst unterschieden.

Vorkommen. Im Wachse.

Darstellung. Wachs wird so lange mit kochendem Weingeist behandelt, bis derselbe nichts Merkliches mehr auflöst. Der Rückstand ist Miricin.

Eigenschaften. Es ist weniger hart, als Wachs. Es schmilzt bei + 35°. Lässt sich fast unverändert destilliren. Es bedarf 200 Theile kochenden Weingeist zur Auflösung. Dieselbe gesteht nicht, wie die Cearinlösung, beim Erkalten gallertartig. Es löst sich in 99 Theile kochenden Aether. Durch Alkalien erleidet es keine Veränderung.

Werden die Analysen von Cerin, Miricin und Cerain mit einander verglichen, so ergeben sich für alle dieselben Bestandtheilsverhältnisse.

W a c h s.

100 Theile C 81,79. H 12,67. O 5,54.

Analysirt wurde das Wachs von *Gay-Lussac* und *Thenard.*

Das Verhalten des Wachses in der Wärme ist von *Ettling* (l. c.) und *Bussy* (Journ. de pharm. 1834. 51.) untersucht worden.

Vorkommen. Das Wachs ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Es ist ein Gemisch von Cearin und Miricin. Am bekanntesten ist das Bienenwachs.

Eigenschaften des Bienenwachses. Im rohen Zustande ist es gelb und besitzt einen honigartigen Geruch. Dasselbe verliert beim Aussetzen an Luft und Licht seine Farbe und Geruch. Im gebleichten Zustande ist es weiss und an dünnen Kanten durchscheinend. Es besitzt weder Geruch, noch Geschmack; sein spez. Gew. ist 0,96. Es schmilzt bei 66°, wird bei 30° weich und biegsam, lässt sich dann kneten und formen. Bei 0° und darunter ist es spröde und hart. Sein Verhalten zum Weingeist ist beim Cerin und Miricin angegeben worden.

Zersetzungen. 1) Wird das Wachs einer trocknen Destillation unterworfen, so geht ein dickflüssiges Oel über, welches beim Erkalten erstarrt und Wachsbutter genannt wird; zuletzt geht ein dünnflüssiges Oel über, aus welchem sich feste Blättchen ausscheiden. Die Wachsbutter besteht grösstentheils aus Paraffin und Margarinsäure, enthält aber ausserdem noch andere brenzliche Produkte. *Ettling.* Fettsäure wird nicht gebildet.

2) Wird das Wachs mit Kalk destillirt, so zerfällt es in Paraffin, Kohlensäure und Wasser.? *Bussy.* Wird die Zusammensetzung des Miricins und Cerains für die des Wachses genommen, so können sich bilden:

aus 1 At. Wachs . . .	$C_{18}\,H_{38}\,O_7$	
8 At. Paraffin . . .	$C_{16}\,H_{32}$	
2 » Kohlensäure	$C_2\,O_4$	
3 » Wasser . . .	$H_6\,O_3$	
	$C_{18}\,H_{38}\,O_7.$	

Das Wachs ist, wie gesagt, im Pflanzenreich sehr verbreitet. *Boussingault* untersuchte das Palmwachs (Ann. de chim. et de phys. LIX. 19.) und fand es zusammengesetzt wie das gewöhnliche Wachs. Aus den grünen Blättern und Stengeln lässt sich durch kochenden Weingeist und Aether gleichfalls Wachs ausziehen, welches durch eine grüne Farbe sich auszeichnet. Es ist wahrscheinlich unreines gewöhnliches Wachs.

Das *Ambrafett* und *Gallenfett* werden später abgehandelt.

Amygdalinsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{40}\,H_{52}\,O_{24}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 463,20. $O = 100$. 5781,949.
100 Theile C 52,879. H 5,613. O 41,508.

Von *Liebig* und *Wöhler* analysirt und untersucht. (Annal. der Pharm. XII. p. 1–24.)

Vorkommen. Natürliches Vorkommen der Amygdalinsäure ist nicht bekannt.

Bildung. Bei der Zersetzung des Amygdalins durch Alkalien.

Darstellung und *Eigenschaften.* Amygdalinsaurer Baryt wird in Wasser gelöst und der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen. Wird die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so gesteht sie zu einer weichen, undeutlich krystallinischen Masse. In gelinder Wärme eingetrocknet, erscheint sie Gummi-artig, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, ist in Wasser und kaltem Weingeist leicht, in kochendem aber schwer löslich. Die Auflösung in Wasser besitzt einen schwach sauren Geschmack.

Zersetzungen. Wird die Amygdalinsäure oder ein amygdalinsaures Salz mit Braunstein und etwas Schwefelsäure erwärmt, so entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Wasser.

Nehmen 1 At. Amygdalinsäure . .	$C_{40}\,H_{52}\,O_{24}$ auf
aus dem Braunstein . . .	O_{12}
	$C_{40}\,H_{52}\,O_{36}$

so können entstehen:

2 At. Bittermandelöl . .	$C_{28}\,H_{24}\,O_4$
6 » Ameisensäure . . .	$C_6\,H_6\,O_9$
6 » Kohlensäure . . .	$C_6\,O_{12}$
11 » Wasser	$H_{22}\,O_{11}$
	$C_{40}\,H_{52}\,O_{36}$.

Amygdalinsaure Salze.

Die amygdalinsauren Salze sind, so viel bis jetzt über dieselben bekannt, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, in Wasser

löslich. Sie sind nicht krystallisirbar. Im neutralen Barytsalz steht der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis in dem Verhältniss wie 24 : 1. Sie werden erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit einem aufgelösten schwefelsauren Salze.

A m y g d a l i n.

Wasserfrei $N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22}$.
Aus der wässrigen Lösung krystallisirt $N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22} + 6\ aq$.
Ueber Schwefelsäure getrocknet und aus Weingeist von 80 p. c. krystallisirt $N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22} + 4\ aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 462,20. $O = 100$. 5771,465.
100 Theile N 3,069. C 52,976. H 5,835. O 38,135.

Von *Robiquet* und *Bourtron-Chalard* entdeckt (Ann. de chim. et de phys. XLIV. 352 – 375. Pogg. Annal. XX. 494.). Von *Liebig* und *Wöhler* analysirt und untersucht (Pogg. Ann. XXXXI. 345—374. Annal. der Pharm. XII. 1—24.).

Vorkommen. In den bittern Mandeln. (In den Kirschlorbeerblättern, der Rinde von *Prunus padus*?)

Bildung. Eine künstliche Bildung des Amygdalins ist nicht bekannt.

Darstellung. Die bittern Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oele befreit. Die zurückbleibende Kleie wird zweimal mit Weingeist von 94—95 p. c. ausgekocht, und die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Nach einigen Tagen setzt sich das aufgelöst gewesene fette Oel grösstentheils oben ab, und wird weggenommen. Die weingeistige Lösung wird von Neuem erhitzt und filtrirt. Nach einiger Zeit setzt sich ein Theil des Amygdalins ab; die weingeistige Lösung wird sodann bis auf $^5/_6$ abdestillirt und dann mit einem halben Volumen Aether vermischt. Da das Amygdalin in Aether nicht löslich ist, so scheidet es sich in Gestalt kleiner Krystalle aus, und bringt die Masse zum Gestehen. Diese wird ausgepresst, und der Rückstand so lange mit Aether ausgewaschen, als dasselbe noch Oel auflöst. Das so gereinigte Amygdalin wird abermals in kochendem Weingeist gelöst. Aus der kochenden Lösung scheidet sich das Amygdalin in weissen glänzenden Schuppen fast vollständig aus. Die Ausbeute von Amygdalin soll grösser sein, wenn der in den Mandeln vorkommende Zucker durch Gährung erst zerstört wird. 1 Pfund Mandeln liefern 12—16 Gramm Amygdalin.

Eigenschaften. Das reine wasserfreie Amygdalin erscheint in glänzend weissen perlmutterglänzenden Schüppchen. Es ist geruchlos und besitzt einen angenehm bittern Geschmack. Die wässrige

Lösung des Amygdalins ist, vollkommen vom Oele befreit, klar und durchsichtig; ist sie opalisirend, so enthält es Oel. Eine bei 40° gesättigte wässrige Lösung des Amygdalins giebt beim Erkalten eine Menge durchsichtiger prismatischer Krystalle, welche, von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehend, ziemlich voluminöse Gruppen bilden. Diese Krystalle sind weniger hart als Zucker und enthalten 6 At. Wasser. Werden diese Krystalle 18 Stunden über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen, so verlieren sie, unter Verlust von 2 At. Wasser, ihre Durchsichtigkeit. Das aus Weingeist von 86 p. c. krystallisirte Amygdalin enthält gleichfalls 4 At. Wasser; aus absolutem Weingeist krystallisirt, hält es etwas Weingeist chemisch verbunden zurück, welcher aber leicht durch Erwärmung entfernt werden kann. In Wasser und kochendem Weingeist leicht löslich; kalter Weingeist von 95 p. c. löst nur $^1/_{240}$ auf. In Aether unlöslich.

Zersetzungen. 1) Ob eine reine wässrige Lösung des Amygdalins nach längerer Zeit zersetzt wird, ist nicht bekannt.

2) Die Produkte der trocknen Destillation sind nicht bekannt.

3) Salpetersäure mit Amygdalin einer Destillation unterworfen, giebt ein Bittermandelöl enthaltendes Destillat. Ausserdem entsteht Blausäure, Ameisensäure und Benzoesäure.

4) Wird eine wässrige Auflösung von Amygdalin mit Quecksilberoxyd oder Braunstein erwärmt, so wird keine Zersetzung beobachtet; wird aber dem Gemenge etwas Schwefelsäure hinzugefügt, so geht bei gelinder Erwärmung eine heftige Zersetzung vor sich; es entwickelt sich Kohlensäure; das Destillat enthält Ameisensäure und Bittermandelöl, dessen Quantität $^3/_4$ vom Gewichte des Amygdalins beträgt, und zuletzt sublimirt Benzoesäure. Im Rückstand findet sich schwefelsaures Ammoniak.

Nehmen 1 At. Amygdalin . . .	$N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22}$	auf
aus dem Braunstein . .	O_6	
	$N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{28}$,	

so können entstehen:

2 At. Bittermandelöl .	$C_{28}\ H_{24}\ O_4$	
6 » Ameisensäure . .	$C_{12}\ H_{12}\ O_{18}$	
1 » Ammoniak . . .	$N_2\ H_6$	
6 » Wasser	$H_{12}\ O_6$	
	$N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{28}$.	

Die Benzoesäure entsteht durch Oxydation des Bittermandelöls.

5) Eine Auflösung von Amygdalin mit übermangansaurem Kali erwärmt, jedoch ohne einen Ueberschuss von letzterem anzuwenden, wird augenblicklich zersetzt. Es fällt Manganhyper-

oxydhydrat zu Boden. Die darüber stehende Auflösung ist vollkommen klar und neutral. Gasentwicklung wird nicht beobachtet. Wird aber die Auflösung erhitzt, so entweicht Ammoniak. Der Rückstand ist nun alkalisch und enthält eine grosse Menge benzoesaures Kali. Es scheint demnach zuerst cyansaures Kali gebildet zu werden, welches durch Kochen in Ammoniak und kohlensaures Kali zerfällt. Ausserdem wird Bittermandelöl gebildet, welches durch Sauerstoffaufnahme Benzoesäure bildet.

6) Die Einwirkung des Chlors und Broms auf Amygdalin ist nicht bekannt.

7) Schwefelsäure löst das Amygdalin auf und schwärzt sich beim Erwärmen.

8) Wird Amygdalin mit wasserfreiem Baryt zusammengerieben und einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine heftige Zersetzung, die sich auch nach Entfernung des Feuers durch die ganze Masse fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker weisser Dampf, der sich zu einem farblosen Oel verdichtet, welches aber einen vom Bittermandelöl verschiedenen Geruch besitzt. Zugleich entwickelt sich Ammoniak, der Rückstand ist braun und enthält kohlensauren Baryt.

9) Amygdalin mit wässrigen kaustischen Alkalien gekocht, bildet, unter Entwicklung von Ammoniak, amygdalinsaure Salze.

1 At. Amygdalin	. . .	$N_2\,C_{40}\,H_{54}\,O_{22}$
2 » Wasser		$H_4\,O_2$
		$N_2\,C_{40}\,H_{58}\,O_{24}$

liefern:

1 At. Ammoniak	. . .	$N_2\,H_6$
1 » Amygdalinsäure	.	$C_{40}\,H_{52}\,O_{24}$
		$N_2\,C_{40}\,H_{58}\,O_{24}$.

10) Wird das Amygdalin mit einer Emulsion von süssen Mandeln, oder mit in Wasser gelöstem Emulsin, welches durch vollständige Entfernung des fetten Oeles aus den Mandeln erhalten wird, zusammengebracht, so wird es augenblicklich zersetzt. Es entwickelt sich Blausäure, und durch Destillation wird Bittermandelöl gewonnen. Wird eine Auflösung von Emulsin bis zum Kochen erhitzt, so geht es in den geronnenen Zustand über, und besitzt dann nicht mehr die Eigenschaft, das Amygdalin zu zersetzen. Wird aber das Emulsin aus seiner wässrigen kalten Lösung durch Weingeist gefällt, so behält es seine Eigenschaften, sich in Wasser zu lösen und das Amygdalin zu zerlegen, bei. Kochender Weingeist zerstört diese Eigenschaft. — Eine bestimmte Menge von Amygdalin bedarf zu seiner Zersetzung nicht nur eine bestimmte Menge

Emulsin, sondern auch eine bestimmte Menge Wasser; dieses muss in so grosser Menge vorhanden sein, dass das, dem angewandten Amygdalin entsprechende, Bittermandelöl sich darin auflösen kann. Werden die entstandenen Produkte durch mässige Erwärmung entfernt, so behält das rückständige Emulsin seine zersetzende Eigenschaft bei. Ist zu wenig Emulsin und zu wenig Wasser vorhanden, so bleibt Amygdalin unzersetzt. Soll das Amygdalin vollständig in Bittermandelöl und Blausäure zerfallen, so darf eine Mischung von Amygdalin mit Emulsinlösung nicht sogleich destillirt werden, weil durch die Gerinnung des Emulsins bei der höhern Temperatur das Vermögen, das Amygdalin zu zersetzen, verloren geht, noch ehe eine vollständige Zersetzung von Statten gegangen ist. Das Amygdalin liefert jedoch bei seiner Zersetzung ausser Blausäure und Bittermandelöl andere Produkte, namentlich Zucker. Wird nämlich eine wässrige Lösung des durch Weingeist gefällten und ausgewaschenen Emulsins an einen mässig warmen Ort gebracht und derselben in kleinen Quantitäten Amygdalin so lange zugesetzt, bis sich kein Geruch nach Blausäure mehr entwickelt, und dann die rückständige Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt ein syrupsdicker Rückstand, welcher durch Hefe in Weingährung versetzt werden kann. Die nach der Zerstörung des Zuckers zurückbleibende Flüssigkeit reagirt sauer.

1 At.	Amygdalin	$N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22}$
können zerfallen in:		
1 At.	Blausäure	$N_2\ C_2\ H_2$
2 »	Bittermandelöl . . .	$C_{28}\ H_{24}\ O_4$
1/2 »	Zucker	$C_6\ H_{14}\ O_7$
2 »	Ameisensäure . . .	$C_4\ H_4\ O_6$
5 »	Wasser	$H_{10}\ O_5$
		$N_2\ C_{40}\ H_{54}\ O_{22}$.

Weder das Eiweiss von Erbsen, noch Bohnen, noch Laabmagen besitzen die Fähigkeit, das Amygdalin auf die genannte Weise zu zersetzen.

Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung des Amygdalins und der Amygdalinsäure.

1) Schon die grosse Anzahl von Atomen, welche sowohl im Amygdalin als in der Amygdalinsäure angetroffen werden, lassen die Vermuthung zu, dass beide Stoffe zusammengesetzte Verbindungen sein können. Werden noch überdiess die Zersetzungserscheinungen, welche beide Stoffe darbieten, berücksichtigt, so wird die Vermuthung fast zur Gewissheit. Die Einwirkung des Braunsteins, des Quecksilberoxyds, so wie des übermangansauren

Kalis auf das Amygdalin und des ersten Körpers auf die Amygdalinsäure zeigen fast mit Bestimmtheit, dass das Bittermandelöl fertig gebildet im Amygdalin und in der Amygdalinsäure vorhanden ist, und aus der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin kann auch die Blausäure als schon anwesend in demselben angenommen werden. Die Entwicklung von Ammoniak und gleichzeitige Entstehung von Ameisensäure sind dann Zersetzungsprodukte der wässrigen Blausäure (S. 23.). Auch die Bildung des cyansauren Kalis bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Amygdalin kann einfach durch Oxydation von Cyankalium erfolgen. Ausser Blausäure und Bittermandelöl muss jedoch das Amygdalin noch eine dritte Verbindung enthalten, welche bei den Zersetzungen des Amygdalins die Bildung des Zuckers, der Kohlensäure, der Ameisensäure, des Wassers veranlasst, während Blausäure und Bittermandelöl in Freiheit gesetzt werden. Je nach den die Zersetzung begleitenden Umständen wird die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, und das Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt.

Nach diesen Voraussetzungen könnte bestehen:

	1 At. Amygdalin	$N_2\,C_{40}\,H_{54}\,O_{22}$
aus:		
	1 At. Blausäure	$N_2\,C_2\,H_2$
	2 » Bittermandelöl	$C_{28}\,H_{24}\,O_4$
	1 » organische Verbindung .	$C_{10}\,H_{28}\,O_{18}$
		$N_2\,C_{40}\,H_{54}\,O_{22}$.

Aus der Verbindung $C_{10}\,H_{28}\,O_{18}$ können bei Einwirkung von Substanzen, welche leicht Sauerstoff abtreten, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser gebildet werden.

Nehmen 1 At. organische Verbindung .	$C_{10}\,H_{28}\,O_{18}$
noch auf	O_6
	$C_{10}\,H_{28}\,O_{24}$,

so können entstehen:

5 At. Ameisensäure	$C_{10}\,H_{10}\,O_{15}$
9 » Wasser	$H_{18}\,O_9$
	$C_{10}\,H_{28}\,O_{24}$

u. s. w.

Ebenso kann durch die Einwirkung von Hefe diese Verbindung zuerst zerfallen in Zucker, Ameisensäure und Wasser.

	$C_{10}\,H_{28}\,O_{18}$
können liefern:	
½ At. Traubenzucker .	$C_6\,H_{14}\,O_7$
2 » Ameisensäure .	$C_4\,H_4\,O_6$
5 » Wasser . . .	$H_{10}\,O_5$
	$C_{10}\,H_{28}\,O_{18}$

u. s. w.

Da nun bekannt ist, dass durch Einwirkung von Alkalien auf 1 At. Blausäure und 3 At. Wasser ameisensaure Alkalien und Ammoniak, welches entweicht, gebildet werden, so kann die Bildung der Amygdalinsäure darin bestehen, dass beim Erhitzen des Amygdalins mit wässrigen Alkalien dieselbe Zersetzung eintritt, Ammoniak sich entwickelt, während die Ameisensäure die Stelle der Blausäure im Amygdalin einnimmt und die Amygdalinsäure darstellt. Amygdalin und Amygdalinsäure würden sich demnach nur dadurch von einander unterscheiden, dass die Blausäure im erstern durch Ameisensäure in der letztern vertreten ist, während zugleich 1 At. Wasser ausgeschieden wurde; demnach:

Blausäure Bittermandelöl

1 At. Amygdalin . . . $N_2 C_2 H_2 + (C_{28} H_{24} O_4 + C_{10} H_{28} O_{18})$
$= N_2 C_{40} H_{54} O_{22}$.

Ameisensäure Bittermandelöl

1 At. Amygdalinsäure $C_2 H_2 O_3 + (C_{28} H_{24} O_4 + C_{10} H_{28} O_{18}) - H_2 O$
$= C_{40} H_{52} O_{24}$.

2) Das Amygdalin lässt sich auch als ein Hydrat einer Cyanverbindung, und die Amygdalinsäure als eine Kleesäureverbindung betrachten. Das Cyan des Amygdalins würde sich dann bei der Umwandlung in Amygdalinsäure durch Wasserzersetzung in Kleesäure und Ammoniak umwandeln:

Cyanhydrat Bittermandelöl

1 At. Amygdalin $(N_2 C_2 + H_2 O) + (C_{28} H_{24} O_4 + C_{10} H_{28} O_{17})$
$= N_2 C_{40} H_{54} O_{22}$.

Kleesäure Bittermandelöl

1 At. Amygdalinsäure $C_2 O_3 + (C_{28} H_{24} O_4 + C_{10} H_{28} O_{17})$
$= C_{40} H_{52} O_{24}$.

3) Dass jedoch das Amygdalin auch als 1 At. amygdalinsaures Ammoniak — 2 At. Wasser, oder als eine Verbindung von $N H_2$ (Imid?) mit Amygdalinsäure — 2 At. Sauerstoff, oder, wenn das Atom-Gewicht der Amygdalinsäure nur halb so gross, wie angegeben, angenommen wird, als eine dem Bisuccinamid (S. 157.) entsprechende Verbindung, und zuletzt als eine quaternäre Verbindung, welche erst durch Einwirkung von Reagentien durch Zersetzung in die verschiedenen Stoffe zerfalle, angesehen werden kann, versteht sich von selbst.

Einige Untersuchungen, welche *Liebig* und *Wöhler* mit den Blättern des Kirschlorbeers angestellt haben, scheinen dafür zu sprechen, dass in denselben gleichfalls Amygdalin enthalten sei. Wenigstens enthielten sie Blausäure und Bittermandelöl, als sie die Blätter mit Weingeist auskochten, das erhaltene Decoct so lange erwärmten, bis aller Weingeist verflüchtigt war, und den Rückstand

mit Emulsinlösung in Berührung brachten. Reines Amygdalin konnte aber nicht dargestellt werden.

Da die Rinde von *Prunus padus* bei der Destillation mit Wasser ebenfalls Blausäure und Bittermandelöl liefert, so lässt sich auch in derselben die Existenz von Amygdalin oder einer ähnlichen Substanz annehmen.

Da das destillirte Wasser von bittern Mandeln und Kirschlorbeerblättern in der Heilkunde angewandt wird, und die Wirksamkeit dieses Arzneistoffes allein nur von dem Gehalte an Blausäure und Bittermandelöl abhängig ist, so ergiebt sich aus dem Angeführten, dass das Wasser, welches zur Destillation dient, erst längere Zeit bei mässiger Wärme mit den genannten Substanzen digerirt werden muss, damit die Zersetzung des Amygdalins vollständig erfolge. *Liebig* und *Wöhler* haben vorgeschlagen, das Bittermandelwasser ganz aus dem Arzneischatz zu scheiden, und statt desselben eine Auflösung von Emulsin, zu dem eine bestimmte Menge Amygdalin gesetzt werde, anzuwenden. (Pogg. Ann. XXXXI. 373.)

Bittermandelöl.

Benzoylwasserstoff.

$C_{14}\ H_{12}\ O_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 107,82. $O = 100$. 1344,995.
100 Theile C 79,56. H 5,56. O 14,88.

Von *Liebig* und *Wöhler* analysirt (Pogg. Ann. XXVI. 332.) und untersucht.

Vorkommen. Ob das Bittermandelöl schon gebildet in der Natur vorkommt, ist nach dem, was beim Amygdalin angegeben worden, sehr zweifelhaft.

Bildung. Das Bittermandelöl entsteht durch Zersetzung des Amygdalins und der Amygdalinsäure auf verschiedene Weise, wie bei den genannten Stoffen angegeben worden ist.

Darstellung. 1) Die vom fetten Oele befreiten bittern Mandeln werden mit Wasser zu einer Emulsion angestossen und dieselbe 12—24 Stunden bei einer Temperatur von 30—40° digerirt und dann in einem Dampfapparate destillirt. Das Destillat besteht aus Blausäure-haltigem Wasser und Blausäure-haltigem Bittermandelöl, welches sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Statt bittern Mandeln können auch 2) Blätter von Kirschlorbeer und 3) die Rinde von *Prunus padus* angewandt werden.

Das so erhaltene Blausäure-haltige Oel wird mit Kalkhydrat und einer Auflösung von einfach Chloreisen durch Schütteln gemengt und dann der Destillation unterworfen. Das übergegangene

Blausäure-freie Oel wird zuletzt durch Rectification über gebrannten Kalk vom Wasser und von der Benzoesäure befreit.

Eigenschaften. Das reine Bittermandelöl ist vollkommen farblos, dünnflüssig und bricht das Licht sehr stark. Sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch, sein Geschmack brennend, gewürzhaft. Sein spez. Gew. beträgt 1,043, und sein Siedpunkt liegt über 130°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden russenden Flamme.

Zersetzungen. 1) In der Luft, im feuchten und trocknen Sauerstoffgas verwandelt sich das Bittermandelöl vollständig in Benzoesäure (*Stange.* Repert. XIV. 329. 361.). Diese Umwandlung tritt besonders rasch im Sonnenlichte ein. Wird eine schwache alkalische Lösung des Bittermandelöls mit der Luft zusammengebracht, so bildet sich benzoesaures Kali. Diese Umwandlung erfolgt unter Absorption von Sauerstoffgas.

	1 At. Bittermandelöl . . .	$C_{14}\,H_{12}\,O_2$ absorbiren
	aus der Luft	O_2
		$C_{14}\,H_{12}\,O_4$
und bilden:		
	1 At. Benzoesäure . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$
	1 » Wasser	$H_2\,O$
	= 1 » Benzoesäurehydrat .	$C_{14}\,H_{12}\,O_4$.

2) Wird das Bittermandelöl durch eine glühende Röhre getrieben, so bleibt es unzersetzt.

3) In concentrirter Salpetersäure soll sich das Bittermandelöl ohne Zersetzung auflösen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Benzoesäure.

4) Chlorgas zersetzt das Bittermandelöl und bildet Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzoyl. Aus

	1 At. Bittermandelöl . .	$C_{14}\,H_{12}\,O_2$
	+ 4 » Chlor	Chl_4
		$C_{14}\,H_{12}\,O_2\,Chl_4$
entstehen:		
	1 At. Chlorbenzoyl . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$
	1 » Chlorwasserstoffsäure	$H_2\,Chl_2$
		$C_{14}\,H_{12}\,O_2\,Chl_4$.

5) Feuchtes Chlorgas zersetzt Bittermandelöl; es entsteht Benzoesäure, welche mit einem andern Atome Oel eine feste krystallisirbare Verbindung bildet.

2 At.	Bittermandelöl . .	$C_{28}\,H_{24}\,O_4$	
4 »	Chlor		Chl_4
1 »	Wasser	$H_2\,O$	
		$C_{28}\,H_{26}\,O_5\,Chl_4$	

bilden:

1 At. benzoesaures Bittermandelöl	1 At.	Benzoesäure . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$	
	1 »	Bittermandelöl . .	$C_{14}\,H_{12}\,O_2$	
	2 »	Chlorwasserstoffsäure	H_4	Chl_4
			$C_{28}\,H_{26}\,O_5\,Chl_4$.	

6) Die Einwirkung des Broms ist gleich der des Chlors.

7) Wird 1 Theil Bittermandelöl mit $\frac{1}{3}$ Theil rauchender Schwefelsäure übergossen, so erhitzt sich die Flüssigkeit, wird braun und dick, und erstarrt in der Kälte. Diese Masse besteht aus Mandelsäure, unverändertem Bittermandelöl und aus benzoesaurem Bittermandelöl. (*Laurent.* Ann. de chim. et de phys. 1837. Juin. p. 192—203.)

Wird wasserfreie Schwefelsäure mit Bittermandelöl zusammengebracht, so bildet sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit dem Oel. Bittermandelölschwefelsäure?.

8) Wird eine gesättigte wässrige Auflösung von Bittermandelöl und etwas Blausäure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so bleibt eine Salzmasse, welche aus Salmiak und aus Mandelsäure — eine Verbindung von Ameisensäure und Bittermandelöl — besteht.

1 At.	Bittermandelöl . . .		$C_{14}\,H_{12}\,O_2$	
1 »	Blausäure	N_2	$C_2\,H_2$	
1 »	Chlorwasserstoffsäure .		H_2	Chl_2
3 »	Wasser		$H_6\,O_3$	
		N_2	$C_{16}\,H_{22}\,O_5$	Chl_2

bilden:

1 At. Mandelsäure	1 At.	Ameisensäure		$C_2\,H_2\,O_3$	
	1 »	Bittermandelöl . . .		$C_{14}\,H_{12}\,O_2$	
1 At. Salmiak	1 »	Ammoniak	N_2	H_6	
	1 »	Chlorwasserstoffsäure .		H_2	Chl_2
			N_2	$C_{16}\,H_{22}\,O_5$	Chl_2.

Es versteht sich von selbst, dass die Ameisensäure und das Ammoniak durch Zersetzung der Blausäure und des Wassers entstanden sind.

9) Wasserfreie Alkalien zeigen keine Wirkung auf das Bittermandelöl. Die Hydrate der Alkalien hingegen entwickeln beim Erhitzen Wasserstoffgas, unter Bildung benzoesaurer Salze.

1 At.	Bittermandelöl .	$C_{14} H_{12} O_2$
1 »	Wasser	$H_2 O$
		$C_{14} H_{14} O_3$

zersetzen sich in:

1 At.	Benzoesäure . .	$C_{14} H_{10} O_3$
2 »	Wasserstoffgas .	H_4
		$C_{14} H_{14} O_3$.

Bleibt eine concentrirte Auflösung von Kali mit Bittermandelöl einige Wochen lang stehen, so verwandelt es sich in einen andern Körper, welcher Benzoin genannt wird. Auch entsteht das Benzoin, wenn Bittermandelöl bis zur Sättigung in Wasser gelöst und zu der Lösung etwas Kali gefügt wird. Das Benzoin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl.

10) Eine Auflösung von Kalihydrat in absolutem Weingeist bildet mit Bittermandelöl, auch bei abgehaltener Luft, benzoësaures Kali; *Wasserstoffgas wird aber dabei nicht entwickelt.* Auch eine alkoholische Lösung von Ammoniak verhält sich auf gleiche Weise. Nebenbei soll noch ein ölartiger Körper gebildet werden.

11) Wird das Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak längere Zeit in Berührung gelassen, so entsteht nach *Laurent* und *Karls* eine krystallinische Substanz — Hydrobenzamid.

$1^1/_2$ At.	Bittermandelöl . .	$C_{21} H_{18} O_3$
1 »	Ammoniak . . .	$N_2 H_6$
		$N_2 C_{21} H_{24} O_3$

bilden:

1 At.	Hydrobenzamid .	$N_2 C_{21} H_{18}$
3 »	Wasser	$H_6 O_3$
		$N_2 C_{21} H_{24} O_3$.

12) Wird das Bittermandelöl in eine mit Chlorcyangas gefüllte Flasche gebracht, so entsteht nach einiger Zeit eine krystallinische Masse, welche einen unerträglichen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch besitzt.

13) Kalium mit Bittermandelöl über Quecksilber zusammengebracht, veranlasst keine Entwicklung von Wasserstoffgas; dagegen verschwindet nach einiger Zeit das Kalium vollständig, und in demselben Verhältniss, als diess geschieht, verdickt sich das Oel zu einer dunkeln Substanz.

Benzoesäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{14} H_{10} O_3$.
Hydrat $C_{14} H_{10} O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 114,85. $O = 100$. 1432,515.
100 Theile C 74,43. H 4,34. O 21,23.

			Sp. Gewicht.
28	Maass	Kohlengas . . .	11,8132
12	»	Wasserstoffgas .	0,8256
4	»	Sauerstoffgas . .	4,4104
= 4	Maass	Benzoesäurehydratgas	17,0492.

$$1 \text{ Maass Benzoesäurehydratgas} = \frac{17,0492}{4} = 4,26.$$

1 At.	Benzoyl . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$
+ 1 »	Sauerstoff . .	O
= 1 »	Benzoesäure .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$.

1 At.	Radical . . .	$C_{14}\,H_{10}$
+ 3 »	Sauerstoff . .	O_3
= 1 »	Benzoesäure .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$.

Von *Liebig* und *Wöhler* wurde die reine Säure und das Silbersalz analysirt (Pogg. Ann. XXVI. 333, 335.). *Berzelius* (ibid. 480.).

Vorkommen. Findet sich im Benzoeharz, im Tolu- und Perubalsam.

Bildung. 1) Durch Oxydation des Bittermandelöls.

2) Durch Behandlung von Fenchel- und Anisöl mit Salpetersäure. Diese zuerst von *Grotthuss* gemachte Beobachtung kann ich vollständig bestätigen. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Oele entsteht zuerst eine dicke gelbe Masse. Wird dieselbe noch einige Zeit mit der Säure behandelt, und dann in einer Retorte erhitzt, so sublimirt die Benzoesäure.

3) Durch Zersetzung des Zimmtöls mit Salpetersäure.

4) Die bei der trocknen Destillation der Fette erhaltene Fettsäure (S. 163.) soll nach *Berzelius* Benzoesäure sein.

Darstellung. 1) 1 Theil Benzoeharz und ¼ Theil trocknes kohlensaures Natron werden zu einem feinen Pulver gerieben und innig gemengt. Das Gemenge wird mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt und 36 Stunden zwischen 40—60° digerirt. Die Masse wird sodann mit einer grössern Menge Wasser aufgekocht. Die zusammengebackene Harzmasse wird einigemal mit Wasser ausgewaschen. Die erhaltene wässrige Flüssigkeit besteht aus benzoesaurem Natron und etwas Harznatron, und enthält ausserdem noch überschüssiges kohlensaures Natron. Das letztere wird zuerst mit Schwefelsäure gesättigt und durch einen kleinen Ueberschuss das Harz gefällt. Es wird filtrirt, und das Filtrat etwas abgedampft, und dann durch Schwefelsäure die Benzoesäure gefällt. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst und

heiss filtrirt; während des Erkaltens krystallisirt die Säure in nadelförmigen Krystallen heraus. Durch Sublimation wird dieselbe von noch anhängendem Harze befreit. 2) 1 Theil Benzoe wird in 3 Theilen Weingeist gelöst, und die Lösung filtrirt. Zu derselben wird bis zur Sättigung eine Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gefügt, welche vorher mit so viel Weingeist vermischt worden ist, bis sich das kohlensaure Natron wieder auszuscheiden begann. Die weingeistige Lösung wird sodann mit Wasser vermischt und der Weingeist überdestillirt. Die wässrige Flüssigkeit, welche benzoesaures Natron enthält, wird von dem abgeschiedenen Harze getrennt und aus derselben die Benzoesäure durch Schwefelsäure niedergeschlagen.

Eigenschaften. Die Benzoesäure ist in ihrem reinsten Zustande geruchlos; gewöhnlich jedoch besitzt sie einen angenehmen Geruch nach Vanille. Ihr Geschmack ist erwärmend, scharf, etwas säuerlich und lange anhaltend. Bei 120,5° schmilzt sie, wie ein Fett, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei 239° geräth sie ins Kochen und lässt sich ohne Zersetzung überdestilliren. Ihre Dämpfe reizen zum Husten und die Augen zu Thränen. Angezündet brennt sie, wie ein Fett, mit hellleuchtender russender Flamme. 200 kaltes Wasser von 15° lösen 1 Theil Benzoesäure auf; dagegen ist sie in kochendem Wasser leicht löslich. Eine gesättigte kochende Lösung erstarrt beim Erkalten. Auch in Weingeist, Aether und fetten Oelen ist sie löslich.

Zersetzungen. 1) Die Benzoesäure erleidet weder bei Zutritt der Luft, noch im luftleeren Raume eine Veränderung.

2) Wird ein Gemenge von 1 At. Benzoesäure und 2 At. Kalkhydrat der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt kohlensaurer Kalk, und es destillirt eine klare Flüssigkeit über — das Benzin.

	1 At.	Benzoesäure . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$
	1 »	Wasser	$H_2\,O$
			$C_{14}\,H_{12}\,O_4$
bilden:			
	1 At.	Benzin	$C_{12}\,H_{12}$
	2 »	Kohlensäure . .	$C_2\quad O_4$
			$C_{14}\,H_{12}\,O_4$.

Wird neutraler benzoesaurer Kalk destillirt, so entsteht neben etwas Benzin und Naphtalin ein anderes Oel — Benzon.

	1 At. Benzoesäure . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$
zerfällt in:		
	1 At. Benzon	$C_{13}\,H_{10}\,O$
	1 » Kohlensäure . .	$C\;\;O_2$
		$C_{14}\,H_{10}\,O_3$.

Dass im ersten Falle 2 At. Kohlensäure gebildet werden, rührt von dem Ueberschuss von Kalk her.

3) Salpetersäure zersetzt die Benzoesäure nicht.

4) Chlor und Brom wirken nicht auf die Benzoesäure. Wird aber Brom langsam über benzoesaures Silberoxyd geleitet, so entsteht Bromsilber, Brombenzoesäure und Bromwasserstoffäure.

	1 At. benzoesaures Silberoxyd .	$C_{14}\,H_{10}\,O_4\,Arg$
	2 » Brom	Br_4
		$C_{14}\,H_{10}\,O_4\,Arg\,Br_4$
bilden:		
	1 At. Bromsilber	$Arg\,Br_2$
	½ » Brombenzoesäure . . .	$C_{14}\,H_9\,O_4\;Br$
	½ » Bromwasserstoffsäure . .	$H\;Br$
		$C_{14}\,H_{10}\,O_4\,Arg\,Br_4$.

5) Schwefelsäurehydrat löst Benzoesäure auf. Durch Vermischen mit Wasser wird die Benzoesäure wieder niedergeschlagen. Wird jedoch wasserfreie Schwefelsäure mit der Benzoesäure in Berührung gebracht, so entsteht eine Verbindung beider Säuren, welche durch Wasser nicht zersetzt wird. Die neue Verbindung ist die Benzoe-Schwefelsäure.

Benzoesaure Salze.

Die Benzoesäure bildet mit den Basen neutrale und basische Verbindungen. Die meisten benzoesauren Salze sind in Wasser leicht löslich, und besitzen einen eigenthümlichen, von der Benzoesäure herrührenden Geschmack. Mit dem Eisenoxyd sind 3 Verbindungen bekannt; eine neutrale in Wasser lösliche, und 2 basische, in Wasser unlösliche Verbindungen. Die Benzoesäure kann daher wie die Bernsteinsäure zur Trennung des Eisens vom Mangan angewandt werden. Auch mit dem Bleioxyd bildet die Säure basische Salze.

Wie einigemal bemerkt wurde, hält *Berzelius* die Fettsäure identisch mit der Benzoesäure. Und in der That haben beide Säuren so viele gemeinschaftliche Eigenschaften, dass die wenig abweichenden Verhältnisse sehr leicht aus einem, die Benzoesäure verunreinigenden, Stoffe erklärt werden können. Diese Abweichungen bestehen:

1) in der verschiedenen Zusammensetzung. S. 163.
2) Die Fettsäure giebt mit Silber- und Quecksilberoxyd unlösliche Verbindungen, die Benzoesäure lösliche.
3) Die Fettsäure fällt das salpetersaure Bleioxyd und Silberoxyd, die Benzoesäure nicht.

Betrachtungen über die Zersetzungen und Zusammensetzung des Bittermandelöls und der Benzoesäure.

1) Die Zersetzungen des Bittermandelöls durch Sauerstoff, Chlor, Brom etc. zeigen, dass durch die Einwirkung dieser Stoffe demselben 2 At. Wasserstoff entzogen werden können und dass mit der zurückbleibenden Verbindung eine entsprechende Menge Sauerstoff, Chlor etc. sich verbindet. Dieses Verhalten hat zu der Ansicht geführt, das Bittermandelöl als eine Wasserstoff-Verbindung eines ternären Radicals, welches Benzoyl genannt wurde, zu betrachten. Das Benzoyl verhält sich nach dieser Ansicht ganz gleich dem Cyan; wie dieses mit Sauerstoff die Cyansäure, mit Wasserstoff die Blausäure, und mit Chlor, Brom, Iod etc. Verbindungen bilden kann, ebenso bildet das Benzoyl mit dem Sauerstoff die Benzoesäure, mit dem Wasserstoff das Bittermandelöl, und mit Chlor, Brom etc. das Chlor-, Brom- etc. Benzoyl. (*Liebig* und *Wöhler* l. c.) Hieraus entsteht folgende Reihe von Verbindungen:

Benzoyl (unbekannt) .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$.
Bittermandelöl . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2 + H_2$.
Benzoesäure	$C_{14}\,H_{10}\,O_2 + O$.
Chlorbenzoyl	$C_{14}\,H_{10}\,O_2 + Chl_2$.
Brombenzoyl	$C_{14}\,H_{10}\,O_2 + Br_2$.
Iodbenzoyl	$C_{14}\,H_{10}\,O_2 + Id_2$.

u. s. w.

Es lässt sich nicht läugnen, diese Theorie erklärt auf eine einfache und consequente Weise nicht allein die Zersetzungen des Bittermandelöls, sondern auch, wie später gezeigt werden wird, die von Chlor-, Brom- etc. Benzoyl. Aber dennoch lassen sich gegen diese Ansicht einige, und wie es mir scheint, nicht ungegründete Einwendungen machen. Die Annahme, das Bittermandelöl sei eine Wasserstoffverbindung in dem Sinne des Cyanwasserstoffs etc., setzt voraus, dass das Benzoyl eine saure Substanz sei, welche durch den Wasserstoff neutralisirt werde. Aus dieser Annahme aber folgt von selbst, dass, wenn mit dem Bittermandelöl Körper in Berührung gebracht werden, welche eine stärkere elektropositivere Natur besitzen, wie der Wasserstoff, diese den Wasserstoff abscheiden müssen, indem sie sich mit dem Radical Benzoyl verbinden. So verhalten sich wenigstens

alle bekannte Wasserstoffverbindungen, in welchen ein eigenthümliches Radical, sei es einfach oder zusammengesetzt, angenommen wird. Nun aber ist gezeigt worden, dass das Kalium sich zwar im Bittermandelöl oxydirt, aber keine Entwicklung von Wasserstoffgas veranlasst, was jedenfalls eintreten müsste, wenn das Benzoyl ein elektronegatives Radical wäre. Auch verwandelt sich das Bittermandelöl, mit einer weingeistigen Lösung von Kali in Berührung gebracht, in benzoesaures Kali, gleichfalls ohne Entwicklung von Wasserstoffgas. Zwar kann eingewendet werden, dass das Kalium dem Benzoyl Sauerstoff entziehe und zugleich eine neue Säure gebildet werde, zu dessen Existenz der Wasserstoff, welcher mit dem Benzoyl vereinigt, nothwendig ist. Aber gerade diese Einwendung würde die Benzoyl-Theorie am meisten erschüttern, zumal es jedenfalls sehr sonderbar wäre, dass das Benzoyl mit dem Kalium keine Verbindung sollte bilden können, während es doch mit den kräftigsten *elektronegativen* Körpern solche einzugehen vermag.

2) Da das Benzoesäurehydrat durch Destillation mit einem Ueberschuss von Kalk in Benzin und Kohlensäure zerfällt, so betrachtet *Mitscherlich*, welcher diese Zersetzung zuerst beobachtet hat (Pogg. Ann. XXIX. 232.), das Hydrat der Benzoesäure für die eigentliche Säure, und hält sie aus 1 At. Benzin und 2 At. Kohlensäure zusammengesetzt. *Mitscherlich* nennt die Benzoesäure daher auch Benzinkohlensäure $= C_{12} H_{12} + C_2 O_4$. Verbindet sich die Benzinkohlensäure mit Salzbasen, so verbindet sich, im Falle Wasser abgeschieden wird, 1 At. Sauerstoff von 2 At. Kohlensäure mit 2 At. Wasserstoff des Benzin's, wodurch eine neue Säure, $C_{12} H_{10} + C_2 O_3$ — die Benzidkleesäure — gebildet wird. So wie die Benzinkohlensäure dem Hydrat der Benzoesäure entspricht, so entspricht die Benzidkleesäure der wasserfreien Benzoesäure. Das Bittermandelöl ist nach dieser Ansicht eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Benzin $= C_{12} H_{12} + C_2 O_2$. Die Zersetzung des Bittermandelöls durch Chlor, Brom etc. erfolgt dann, indem 2 At. Chlor 2 At. Wasserstoff dem Benzin entziehen, während 2 At. Chlor entweder mit dem zersetzten Benzin, oder mit dem Kohlenoxyd sich verbinden. Im letztern Falle vertreten die 2 At. Chlor 1 At. Sauerstoff in der Benzidkleesäure (wasserfreie Benzoesäure). Das Chlorbenzoyl ist demnach entweder $C_{12} H_{10} Chl_2 + C_2 O_2$, oder $C_{12} H_{10} + C_2 O_2 Chl_2$. Die Bildung der Benzinkohlensäure (Benzoesäurehydrat) aus dem Bittermandelöl besteht nach dieser Theorie darin, dass 2 At. Sauerstoff das Kohlenoxyd im Bittermandelöl in Kohlensäure umwandeln. Hieraus ergiebt sich dann folgende Reihe von Verbindungen:

Bittermandelöl	$C_{12} H_{12} + C_2 O_2$.
Hydrat der Benzoesäure	$C_{12} H_{12} + C_2 O_2 + O_2$.
Wasserfreie Benzoesäure	$C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + O$.
Chlorbenzoyl	$C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + Chl_2$.
Brombenzoyl	$C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + Br_2$.
Iodbenzoyl	$C_{12} H_{10} + C_2 O_2 + Io_2$.

u. s. w.

Diese Betrachtungen zeigen zur Genüge, dass nach dieser Theorie alle Zersetzungen des Bittermandelöls ebenso consequent erklärt werden können, als nach der Benzoyltheorie; ja sie hat ohne Zweifel noch den Vorzug, dass das Benzin, welches in den Verbindungen auftritt, dargestellt werden kann, während gerade das Benzoyl als eine hypothetische Substanz erscheint. Sie wird ferner unterstützt durch die Eigenschaft der Ameisensäure und der Schwefelsäure, mit dem Bittermandelöl eigenthümliche organische Säuren zu bilden. Die Verbindung der Ameisensäure mit dem Bittermandelöl, die Mandelsäure, beweist auf das Bestimmteste, dass organische Säuren aus einer Verbindung einer indifferenten organischen Substanz mit einer Säure bestehen können. Für diese Theorie spricht ferner die Fähigkeit des Benzins, mit der Schwefelsäure eine Verbindung zu bilden, welche mit der Benzidkleesäure in ihrer Zusammensetzung übereinkommt. Wird ferner zu dem spez. Gewicht von

1 Maass Benzingas . . .	= 2,738	
1 » Kohlensäuregas .	= 1,524	addirt,
so erhält man 1 » Benzoesäurehydratgas	= 4,262.	

Jedoch lässt sich gegen diese Ansicht das gleiche einwenden, was bereits S. 105. angegeben worden ist. Aus *Peligot*'s Untersuchungen geht hervor, dass, wenn einfach benzoesaurer Kalk destillirt wird, Benzon gebildet wird. Dieses Benzon betrachtet *Mitscherlich* als eine Verbindung von $C_{12} H_{10} + C O$, und nimmt an, dass bei seiner Bildung aus der Benzinkohlensäure 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff als Wasser ausgeschieden worden sind. Jedoch fällt in die Augen, dass das Benzon und die Kohlensäure sich zur wasserfreien Benzoesäure verhalten, wie das Aceton, Valeron, Butyron, Delphinon etc. und die Kohlensäure zur Essigsäure, Baldriansäure, Buttersäure, Delphinsäure etc. Die Consequenz, welche aus der *Mitscherlich'schen* Theorie gezogen werden muss, ist daher, dass die genannten Säuren, ja alle organischen Säuren, welche 3 At. Sauerstoff enthalten, als kohlensaure Kohlenwasserstoffe angesehen werden müssen, welche in ihrem sogenannten wasserfreien Zustande in kleesaure Verbindungen übergegangen sind. Demnach wäre:

Essigsäure . .	$C_2\ H_8$	$+\ C_2\ O_4$.
Buttersäure . .	$C_5\ H_{14}$	$+\ C_2\ O_4$.
Valeriansäure .	$C_8\ H_{20}$	$+\ C_2\ O_4$.
Benzoesäure . .	$C_{12}\ H_{12}$	$+\ C_2\ O_4$.

Ferner:

Aceton	$C_2\ O_6$	$+\ C\ O$.
Butyron . . .	$C_5\ H_{12}$	$+\ C\ O$.
Valeron . . .	$C_8\ H_{18}$	$+\ C\ O$.
Benzon . . .	$C_{12}\ H_{10}$	$+\ C\ O$.

u. s. w.

Fernere Untersuchungen werden über den Werth dieser Ansichten entscheiden. Vor der Hand jedoch glaube ich liegen noch zu wenig Thatsachen vor, um denselben eine so allgemeine Bedeutung, wie ausgesprochen wurde, geben zu können.

3) *Peligot* hat gezeigt, dass benzoesaures Silberoxyd mit Brom in Berührung gebracht, in Bromsilber, Bromwasserstoffsäure und in Brombenzoesäure zerlegt wird. Die interessanteste Eigenschaft dieser Säure ist ohnstreitig, dass sie mit den Salzbasen Salze bilden kann, aus welchen sich die Säure wieder ohne Zersetzung abscheiden lässt. Wir werden später bei der Spiräasäure ähnliche Verbindungen kennen lernen. Die Bildung der Brombenzoesäure kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Wird von der Ansicht ausgegangen, Benzoesäurehydrat sei eine Wasserstoffsäure $= C_{14}\ H_{10}\ O_4 + H_2$, so haben wir im benzoesaurem Silberoxyd $C_{14}\ H_{10}\ O_4 +$ Arg. Würde die Brombenzoesäure durch $C_{14}\ H_{10}\ O_4 + B_2$ ausgedrückt werden können, so wäre im Brombenzoyl sodann das gleiche Radical — 2 At. Sauerstoff, wie in der Brombenzoesäure enthalten.

Brombenzoyl . .	$C_{14}\ H_{10}\ O_2$	$+\ Br_2$.
Brombenzoesäure .	$C_{14}\ H_{10}\ O_4$	$+\ Br_2$.

Aber nach den Untersuchungen von *Peligot* ist die Brombenzoesäure $C_{14}\ H_9\ O_4$ Br; also Benzoesäure + 1 At. Sauerstoff, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Brom vertreten ist, also C_{14} (H_9 Br.) + O_4, oder auch $C_{14}\ H_9 + O_4$ Br.

Nach diesen Ansichten können die Verbindungen der Brombenzoesäure mit den Basen als Doppelverbindungen von 1 At. Brommetall + 1 At. eines Sauerstoff-haltigen Salzes betrachtet werden, in welchem die Sauerstoffmenge der Basis sich zu der der Säure wie 2 : 9 verhält. Werden solche Verbindungen durch eine stärkere Säure zerlegt, so scheidet sich wieder Brombenzoesäure aus, ganz auf ähnliche Weise, als Brom abgeschieden wird, wenn zu einem Gemenge von Bromkalium und unterbromigsaurem Kali eine Säure gesetzt wird.

Wird jedoch die Benzoesäure für eine Sauerstoffsäure gehalten, so ist das benzoesaure Silberoxyd $C_{14} H_{10} O_3 + Arg O$. Die Bildung der Brombenzoesäure kann demnach erfolgen, entweder indem das Brom Bromsilber und unterbromige Säure ($Br_2 O$) bildet, welche mit der Benzoesäure, der durch 1 At. Brom 1 At. Wasserstoff entzogen wurde, sich verbindet; oder indem das Brom Bromsilber bildet, während der Sauerstoff des Silberoxyds im Augenblick seines Freiwerdens mit 2 At. Brom sich mit der Benzoesäure zu einer neuen Säure vereinigt, während zugleich $1/2$ At. Bromwasserstoffsäure ausgeschieden wird. Nach der ersten Ansicht sind die brombenzoesauren Salze Doppelsalze, bestehend aus unterbromigsauren ($Br_2 O$) und benzoesauren (?) ($C_{28} H_{18} O_7$) Verbindungen; eine Ansicht, welche jedoch wenig Glauben verdient, weil fast alle bekannten Doppelsalze, in welchen 2 Sauerstoffsäuren enthalten sind, in ihre einzelnen Verbindungen zerlegt werden können. Nach der zweiten Ansicht ist die Brombenzoesäure eine Verbindung bestehend aus $C_{14} H_9 O_4 Br$, und in ihren Verbindungen haben wir die Säure als solche anzunehmen. Da Brom und Sauerstoff elektronegative Körper sind, so ist die Möglichkeit gegeben, dass beide Stoffe sich in Verbindungen theilweise vertreten können, ohne dass dadurch der saure Charakter der Verbindung eine Aenderung erleidet. Die Säure $C_{14} H_9 + O_4 Br$ wäre demnach gleich einer Säure $C_{28} H_{18} + O_9$, und diese Ansicht ist vielleicht die wahrscheinlichste.

Ganz gleich mit der Brombenzoesäure lässt sich das Chlor-Brom-Iod-Benzoyl als eine Benzoesäure betrachten, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 2 At. der genannten Körper vertreten ist. Die Benzoesäure selbst aber ist ein Oxyd von $C_{14} H_{10}$, und die sauren Eigenschaften derselben werden durch die Summe sämmtlicher Sauerstoff-Atome bestimmt. Die Ursache, warum das Chlorbenzoyl, mit Wasser in Berührung gebracht, in Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt, während die Brombenzoesäure eine ähnliche Zersetzung nicht erleidet, erklärt sich einfach durch die Annahme, dass eine Verbindung $C_{28} H_{18} + O_9$ nicht existire, während die = $C_{14} H_{10} + O_3$ die Benzoesäure darstellt. Die Entstehung der Benzoesäure aus dem Bittermandelöl wird nach dieser Ansicht nicht durch das Vorhandensein eines eigenthümlichen Radicals — Benzoyl — bedingt, sondern durch die ganze Zusammensetzung des Oels. Diese ist der Art, dass durch Absorption von 2 At. Sauerstoff durch das ganze Bittermandelöl die Zusammensetzung des Hydrats der Benzoesäure, ohne Abscheidung irgend einer andern Substanz, herauskömmt. Ebenso erklärt sich die Bildung des Chlorbenzoyls aus dem Bittermandelöl. Das Chlor entzieht nämlich dem Bittermandelöl ($C_{14} H_{12} + O_2$) 2 At. Wasserstoff, während zugleich 2 At.

Chlor in die zersetzte Verbindung eintreten, wodurch C_{14} H_{12} + O_2 Chl_2 gebildet wird. Diese Ansicht zeigt uns zugleich, dass auch Benzoesäure aus Substanzen gebildet werden kann, welche mit dem Bittermandelöl in keiner Beziehung stehen, wie solche auch in der That durch Zersetzung von Anis- und Fenchelöl mittelst Salpetersäure hervorgebracht werden kann. Das Benzin und Benzon sind Zerstörungsprodukte der Benzoesäure. Diese Ansichten sind bei Betrachtung der nun folgenden Verbindungen zu Grunde gelegt. Um jedoch bei so wichtigen theoretischen Fragen jeder wahrscheinlichen Ansicht zu genügen, soll zuletzt eine Uebersicht der verschiedenen Verbindungen, sowohl nach der Benzoyl- als Benzin-Theorie, gegeben werden.

Benzin.

C_{12} H_{12}.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 79,56. $O = 100$. 992,097.
100 Theile C 92,46. H 7,54.

		Sp. Gew.
6 Maass	Kohlengas . .	2,5314
3 „	Wasserstoffgas .	0,2064
= 1 „	Benzingas . .	2,7378.

Das Benzin wurde von *Mitscherlich* analysirt (Pogg. Ann. XXIX. 231.).

Vorkommen. Benzin ist noch nicht in der Natur angetroffen worden.

Bildung. 1) Bei der Destillation des basisch-benzoesauren Kalks. 2) Entsteht bei der Zersetzung von Oel in sehr hoher Temperatur bei der Oelgasbereitung.

Darstellung. Die ölartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation des basisch-benzoesauren Kalks erhalten wird, wird durch Hülfe einer Pippete vom Wasser vollständig getrennt, und über Kali destillirt.

Eigenschaften. Das Benzin ist klar, farblos und besitzt einen eigenthümlichen ätherischen Geruch. Sein spez. Gew. beträgt 0,85 und sein Siedpunkt liegt bei 86°. In Eis gestellt, wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird. Es ist in Wasser nur wenig löslich, dagegen wird es leicht vom Weingeist und Aether aufgenommen.

Zersetzungen. 1) Reine, ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt nicht zersetzend auf das Benzin. Rauchende Salpetersäure löst es unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf, unter Bildung von Nitrobenzid.

	1 At. Benzin	$C_{12}\,H_{12}$
	1 » Salpetersäure .	$N_2 \quad O_5$
		$N_2\,C_{12}\,H_{12}\,O_5$
bilden:		
	1 At. Nitrobenzid . .	$N_2\,C_{12}\,H_{10}\,O_4$
	1 » Wasser . . .	$H_2\,O$
		$N_2\,C_{12}\,H_{12}\,O_5$.

2) Wird Benzin und Chlorgas in einer grossen Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht eine Verbindung = $C_2\,H_2\,Chl_2$, welche Chlorbenzin genannt worden ist. Wird jedoch das Atom Benzin zu $C_{12}\,H_{12}$ gesetzt, so ergiebt sich, dass bei der Bildung des Chlorbenzin das Benzin in einen andern Kohlenwasserstoff umgewandelt wurde, in welchem die Anzahl Atome Kohlenstoff und Wasserstoff geringer ist, als im Benzin.

3) Brom verhält sich gegen das Benzin wie Chlor, und bildet damit Brombenzin.

4) Schwefelsäure von 1,85 spez. Gewicht zeigt keine Einwirkung auf das Benzin. Wird aber das Benzin zur wasserfreien Schwefelsäure gesetzt, so bildet sich, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, eine zähe Masse, welche in wenig Wasser löslich ist. Diese Auflösung wird durch eine grosse Menge Wasser zersetzt; es fällt Sulfobenzid zu Boden, während Benzidschwefelsäure aufgelöst bleibt.

	1 At. Benzin	$C_{12}\,H_{12}$
	1 » Schwefelsäure .	$O_3\,S$
		$C_{12}\,H_{12}\,O_3\,S$
bilden:		
	1 At. Sulfobenzid . .	$C_{12}\,H_{10}\,O_2\,S$
	1 » Wasser	$H_2\,O$
		$C_{12}\,H_{12}\,O_3\,S$.

Ferner:

	1 At. Benzin	$C_{12}\,H_{12}$
	2 » Schwefelsäure . . .	$O_6\,S_2$
		$C_{12}\,H_{12}\,O_6\,S_2$
bilden:		
	1 At. Benzidschwefelsäure.	$C_{12}\,H_{10}\,O_5\,S_2$
	1 » Wasser	$H_2\,O$
		$C_{12}\,H_{12}\,O_6\,S_2$.

5) Rauchende Salzsäure und andere stärkere Säuren wirken nicht zersetzend auf das Benzin.

Nitrobenzid.

$N_2\,C_{12}\,H_{10}\,O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 124,74. $O = 100$. 1556,684.

100 Theile N 11,37. C 58,93. H 4,01. O 25,69.

1 At.	Benzid		$C_{12}\,H_{10}$
1 »	salpetrige Salpetersäure	N_2	O_4
= 1 »	Nitrobenzid		$N_2\,C_{12}\,H_{10}\,O_4$.

			Sp. Gew.
6	Maass	Kohlengas . . .	2,5314
$2^1/_2$	»	Wasserstoffgas .	0,1720
$^1/_2$	»	Stickstoffgas . .	0,4880
1	»	Sauerstoffgas . .	1,1026
= 1	»	Nitrobenzidgas .	4,2940.

Von *Mitscherlich* entdeckt und untersucht (Pogg. Ann. XXXI. 625.).

Darstellung. Rauchende Salpetersäure wird mässig erwärmt und zu derselben Benzin in kleinen Quantitäten gefügt. Die entstandene Verbindung von Nitrobenzid löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, beim Erkalten aber scheidet sich ein Theil aus. Die Säure wird mit Wasser verdünnt, wodurch das Nitrobenzid gefällt wird. Durch Waschen mit Wasser und durch Destillation wird es vollkommen rein erhalten.

Eigenschaften. Das Nitrobenzid ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, von durchdringend süssem Geschmack. Es besitzt einen durchdringenden Geruch, welcher an Bittermandelöl und Zimmtöl erinnert. Sein spez. Gewicht ist bei 15° 1,209, es kocht bei 213° und kann unverändert destillirt werden. Das Nitrobenzid krystallisirt bei 3°. Es ist in Wasser ganz unlöslich, in Aether und Weingeist aber in allen Verhältnissen löslich. Auch in Salpetersäure und Schwefelsäure löslich.

Zersetzungen. 1) Wird Nitrobenzid mit Talkerde destillirt, so wird nur ein unbedeutender Theil davon zersetzt.

2) Salpetersäure zersetzt das Nitrobenzid selbst beim Kochen nicht.

3) Chlor durch das Nitrobenzid geleitet, wirkt nicht ein. Wird es aber mit dem Dampfe desselben durch ein heisses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, unter Bildung von Salzsäure.

4) Brom wirkt wie Chlor.

5) Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrobenzid nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird dasselbe, unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure, zersetzt.

6) Eine wässrige Auflösung von Kali zersetzt das Nitrobenzid nicht.

7) Wird zu einer Auflösung von Kali in Weingeist eine Auflösung von Nitrobenzid in Weingeist gesetzt, so findet beim Erwärmen eine rasche Einwirkung statt. Es entsteht ein Kalisalz, welches aber keine Salpetersäure enthält, und Stickstoffbenzid. Die Bildung des Stickstoffbenzids beruht auf der Entziehung des Sauerstoffs im Nitrobenzid durch die Bestandtheile des Weingeists.

	1 At.	Nitrobenzid . .	$N_2\ C_{12}\ H_{10}\ O_4$
—	4 »	Sauerstoff . .	O_4
=	1 »	Stickstoffbenzid .	$N_2\ C_{12}\ H_{10}$.

8) Mit Kalium erwärmt, detonnirt das Nitrobenzid so heftig, dass die Gefässe zersprengt werden.

Stickstoffbenzid.

$N_2\ C_{12}\ H_{10}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 92,74. $O = 100$. 1156,678.

100 Theile N 15,40. H 5,30. C 79,30.

	1 At.	Benzid	$C_{12}\ H_{10}$
+	2 »	Stickstoff . . .	N_2
=	1 »	Stickstoffbenzid .	$C_{12}\ H_{10}\ N_2$.

Von *Mitscherlich* entdeckt und analysirt (Pogg. Ann. XXXII. 225.).

Darstellung. Die durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Nitrobenzid mit einer weingeistigen Lösung von Kali erhaltene rothe Flüssigkeit wird einer Destillation unterworfen. Gegen das Ende der Destillation erscheint ein rother Körper, welcher für sich in einer neuen Vorlage aufgefangen wird. Dieser Körper ist das Stickstoffbenzid, welches zu grossen Krystallen erstarrt. Durch Löschpapier wird die mit übergegangene Flüssigkeit entfernt. Die Krystalle werden nun in Aether gelöst und durch freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung das Stickstoffbenzid in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Das Stickstoffbenzid erscheint in rothen Krystallen. Diese sind in Aether und Alkohol leicht löslich. Kochendes Wasser löst nur wenig auf und nimmt eine gelbe Farbe an; beim Erkalten trübt sich die Lösung. Das Stickstoffbenzid schmilzt bei 65°; bei 193° kocht es und lässt sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, überdestilliren.

Zersetzungen. 1) Wird das Stickstoffbenzid durch ein glühendes Rohr geleitet, so wird es zersetzt, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen.

2) Concentrirte Salpetersäure wirkt nicht zersetzend auf die Verbindung und löst dieselbe vollständig auf. Wasser schlägt die Substanz wieder unverändert nieder.

3) Schwefelsäure löst in der Kälte das Stickstoffbenzid auf. Wird die Auflösung erhitzt, so findet eine Zersetzung statt; es wird unter Entwicklung von schwefliger Säure Kohle abgeschieden.

4) Weder Salzsäure, noch Ammoniak, noch kaustisches Kali zeigen eine zersetzende Wirkung.

Sulfobenzid.

$C_{12}\ H_{10}\ O_2\ S.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 110,56. $O = 100$. 1375,782.

100 Theile C 66,42. H 4,52. O 14,49. S 14,57.

1 At.	Benzid . . .	$C_{12}\ H_{10}$
1 »	schweflige Säure	$O_2\ S$
= 1 »	Sulfobenzid . .	$C_{12}\ H_{10}\ O_2\ S.$

Von *Mitscherlich* entdeckt und analysirt (Pogg. Ann. XXXI. 628.).

Darstellung. Wasserfreie Schwefelsäure und Benzin werden mit einander vereinigt und die erhaltene zähe Masse mit Wasser verdünnt. Es fällt nach einiger Zeit 5—6 % vom angewandten Benzin Sulfobenzid zu Boden. Durch Auswaschen mit Wasser wird es von anhängender Säure befreit. Um die Verbindung ganz rein zu erhalten, wird sie in Aether gelöst, und die durch Verdunstung des Aethers erhaltenen Krystalle einer Destillation unterworfen.

Eigenschaften. Das Sulfobenzid schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche über dem Kochpunkt des Schwefels, aber unter dem des Quecksilbers liegt. Es ist farb- und geruchlos. Es ist in Wasser wenig, aber leicht in Aether löslich.

Zersetzungen. 1) Mit Salpeter und chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, kann es ohne Zersetzung abdestillirt werden; in stark erhitzten schmelzenden Salpeter oder chlorsauren Kali geschüttet, zerlegt es sich mit Detention.

2) Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung; wird dieselbe aber bis zum Kochen erhitzt, so wird sie durch Chlor und Brom zerlegt, indem Chlorbenzin (wohl Benzid?) gebildet wird.

3) In stärkeren Säuren ist das Sulfobenzid löslich, und wird durch Wasser wieder aus der Lösung gefällt.

4) Mit der Schwefelsäure erhitzt, bildet das Sulfobenzid eine

eigenthümliche Säure, welche mit Baryt eine lösliche Verbindung bildet.

5) In Alkalien ist das Sulfobenzid unlöslich.

Benzidschwefelsäure.

$C_{12}\,H_{10}\,O_5\,S_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 134,56. $O = 100$. 1881,978.

100 Theile C 48,739. H 3,315. O 26,568. S 21,378.

1 At.	Benzid	$C_{12}\,H_{10}$
1 »	Unterschwefelsäure .	$O_5\,S_2$
= 1 »	Benzidschwefelsäure .	$C_{12}\,H_{10}\,O_5\,S_2$.

Oder auch:

1 At.	Sulfobenzid	$C_{12}\,H_{10}\,O_2\,S$
1 »	Schwefelsäure . . .	$O_3\,S$
= 1 »	Benzidschwefelsäure .	$C_{12}\,H_{10}\,O_5\,S_2$.

Von *Mitscherlich* entdeckt und analysirt (Pogg. Ann. XXXI. 287.).

Darstellung. Zu rauchender Schwefelsäure wird unter fortwährendem Schütteln so lange Benzin gefügt, als dasselbe noch aufgelöst wird. Die Säure wird hierauf mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die Auflösung von benzidschwefelsaurem Baryt wird von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt. Es bleibt benzidschwefelsaures Kupferoxyd gelöst, welches durch Abdampfen schöne grosse Krystalle liefert. Die Krystalle werden in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff das Kupferoxyd gefällt. Wird die wässrige Lösung der Säure bis zur Syrupsdicke abgedampft, so gesteht sie zu einer krystallinischen Masse. Auch durch Auflösen von Sulfobenzid in warmer concentrirter Schwefelsäure lässt sich Benzidschwefelsäure gewinnen.

Eigenschaften und *Verbindungen.* Wird die Benzidschwefelsäure einer höhern Temperatur ausgesetzt, so wird sie zersetzt. Mit Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kali, Natron, Ammoniak und einigen andern Basen giebt sie gut krystallisirbare Salze. Diese ertragen eine hohe Temperatur ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Betrachtungen über das Benzin und dessen Verbindungen.

In den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzin gebildet werden, findet sich ein Kohlenwasserstoff $= C_{12}\,H_{10}$, welcher sich also durch einen Mindergehalt von 2 H vom Benzin unterscheidet. Dieser Kohlenwasserstoff, welcher jedoch noch nicht für sich dargestellt werden

konnte, wird Benzid genannt, und das Benzin kann demnach als Benzidwasserstoff betrachtet werden. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass im Nitrobenzid 1/2 At. salpetrige Salpetersäure enthalten ist, weil diese Säure keine Verbindungen bilden kann, so wäre möglich, dass im Nitrobenzid Benzidoxyd vorkomme, welches in Verbindung mit salpetriger Säure das Nitrobenzid darstelle. In dem Benzidoxyd würde 1 At. Sauerstoff 2 At. Wasserstoff im Benzin vertreten, und im Stickstoffbenzid würden 2 At. Stickstoff die Stelle des Wasserstoffs im Benzin einnehmen. Hieraus würde sich folgende Reihe ergeben:

Benzin	$C_{12} H_{10} + H_2$.
Benzidoxyd?	$C_{12} H_{10} + O$.
Stickstoffbenzid . . .	$C_{12} H_{10} + N_2$.
Nitrobenzid	$(C_{12} O_{10}) O + N_2 O_3$.
Sulfobenzid	$(C_{12} H_{10}) O + S O$.
Benzidschwefelsäure .	$(C_{12} H_{10}) O + S O + S O_3$.

Berzelius bemerkt jedoch, indem er diese Uebersicht giebt, dass man sie für nichts anders halten dürfe, als für eine Vorstellungsart, die nur in so fern Werth habe, als sie mit andern Erscheinungen in Zusammenhang gebracht werden könne. (Dessen Lehrbuch, III. Aufl., VI. 191.)

Chlorbenzin.

$C_2 H_2 Chl_2$.

100 Theile C 25,16. H 2,06. Chl 72,78.

Von *Mitscherlich* entdeckt und analysirt (XXXV. 370.). Nach *Mitscherlich* besteht das Chlorbenzin aus $C_3 H_3 Chl_3$, oder aus:

	Sp. Gewicht.
6 Maass Kohlengas . . .	2,5314
3 » Wasserstoffgas .	0,2064
3 » Chlorgas . . .	7,3200
= 1 Maass Chlorbenzingas? .	10,0578.

Darstellung. Das Chlorbenzin wird erhalten, indem in eine grosse Flasche, in welcher sich Benzin befindet, Chlorgas geleitet wird, während die Sonne darauf scheint. Das Chlor wird sogleich unter Wärmeentwicklung und Bildung von weissen Dämpfen absorbirt. Wird die Operation lange genug fortgesetzt, so verwandelt sich alles Benzin in Chlorbenzin.

Eigenschaften. In Wasser ist das Chlorbenzin unlöslich, in Alkohol wenig und etwas mehr in Aether löslich. Bleibt die concentrirte Auflösung von Chlorbenzin in Aether an der Luft stehen, so sondert sich das Chlorbenzin in bestimmbaren Krystallen aus,

welche bei 132° schmelzen. Erkaltet die geschmolzene Masse, so sinkt die Temperatur bis unter 125° ehe sie fest wird; beim Erstarren steigt aber die Temperatur wieder auf 132°. Bei 288° destillirt das Chlorbenzin zum Theil unzersetzt über; ein Theil davon wird aber in Chlorbenzid und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

1 At. Chlorbenzin		$C_2\ H_2\ Chl_2$
zerfallen in:		
1 At. Chlorbenzid		$C_2\ H\ Chl$
1/2 » Chlorwasserstoffsäure	. .	$H\ Chl$
		$C_2\ H_2\ Chl_2$.

Chlorbenzid.

$C_2\ H\ Chl$.

100 Theile C 39,91. H 1,62. Chl 58,47.

Von *Mitscherlich* entdeckt (l. c. 373.). Nach *Mitscherlich* $C_3\ H_{1^1/_2}\ Chl_{1^1/_2}$; oder:

			Sp. Gewicht.
6	Maass Kohlengas	. . .	2,5314
1½	» Wasserstoffgas	. .	0,1032
1½	» Chlorgas		3,6600
= 1	» Chlorbenzidgas	. .	6,2946.

Durch Wägung fand *Mitscherlich* 6,37.

Bildung. 1) Bei der Darstellung des Chlorbenzins entsteht auch eine kleine Menge Chlorbenzid.

2) Bei der Destillation des Chlorbenzins.

Darstellung. 1) Chlorbenzin wird in einem langen Kolben so erhitzt, dass das verflüchtigte Chlorbenzin sich im oberen Theile des Kolbens condensirt und wieder zurückfliesst. Dadurch wird das Chlorbenzin fast vollständig in Chlorbenzid und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

2) Chlorbenzin wird mit einem Ueberschuss von Baryt- oder Kalkhydrat gemengt und das Gemenge einer Destillation unterworfen. Es bildet sich Wasser, Chlormetall und Chlorbenzid.

Eigenschaften. Das Chlorbenzid ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 1,457 spez. Gewicht. In Wasser ist es unlöslich. Von Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. wird es sehr leicht aufgelöst. Säuren und Alkalien zeigen keine Wirkung auf das Chlorbenzid.

Brombenzin und Brombenzid.

Brom verhält sich ganz wie Chlor gegen Benzin. Bei der gewöhnlichen Temperatur und ohne Einwirkung der Sonne löst

sich das Brom in Benzin auf, und kann grösstentheils durch Destillation wieder unverändert abdestillirt werden. Wirkt aber das Sonnenlicht ein, so bildet sich allmählig eine feste Verbindung, Brombenzin. Das Brombenzin zerfällt bei der Destillation über Kalk in Brombenzid, unter Bildung von Brommetall. Das Brombenzid zeichnet sich durch einen sehr intensiven Geruch aus (*Mitscherlich*. Pogg. Ann. XXXV. 374.).

Betrachtungen über das Chlor- und Brom-Benzin und Benzid.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, dass das Benzin und namentlich das Benzid nicht mit den Substanzen übereinkommen, welche im Sulfobenzid etc. beschrieben worden sind, wesshalb es passender gewesen wäre, den Chlor- und Brom-Verbindungen andere Namen zu geben. Dass jedoch das Chlorbenzin auch als eine Verbindung von Chlorbenzid mit Chlorwasserstoffsäure betrachtet werden kann, versteht sich von selbst.

$$C_2\,H\,Chl + Chl\,H = C_2\,H_2\,Chl_2.$$

Die Benzinverbindungen gehören ohnstreitig zu den wichtigsten und interessantesten in der organischen Chemie.

B e n z o n.

$C_{13}\,H_{10}\,O.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1.$ 86,56. $O = 100.$ 1157,05.

100 Theile C 86,5. H 5,4. O 8,1.

Von *Péligot* entdeckt und untersucht (Pogg. Ann. XXXVI. 69.).

Bildung. Bei der Destillation des benzoesauren Kalks.

Darstellung. Das bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kalks erhaltene Destillat ist ein Gemenge von Benzin, Naphthalin und Benzon, und enthält ausserdem noch brenzliche Produkte. Dasselbe wird einer Destillation unterworfen, und, wenn der Siedpunkt auf 250° gestiegen, wobei das Benzin überdestillirt ist, die Vorlage gewechselt. Das nun Uebergehende ist ein Gemenge von Naphthalin und Benzon. Durch Abkühlen auf — 20° scheidet sich das Naphthalin aus, während das Benzon noch flüssig bleibt.

Eigenschaften. Das Benzon ist ein farbloses schwerflüssiges Oel, von nicht unangenehmem brenzlichem Geruch. Es ist leichter als Wasser, siedet erst über 250° und lässt sich ohne Zersetzung zu erleiden destilliren. Von Salpetersäure und Kali scheint es nicht angegriffen zu werden; allein von der Schwefelsäure wird es, selbst in der Kälte, gebräunt und vollkommen zersetzt. Mit Chlorgas

zusammengebracht, giebt es selbst im Tageslichte Chlorwasserstoffsäure und ein krystallinisches Produkt.

Dass *Mitscherlich* das Benzon als eine Verbindung von Benzid mit Kohlenoxyd betrachtet, ist bereits erwähnt.

Benzoeschwefelsäure.

Für sich in den trocknen Salzen $C_{14} H_{10} O_3 + S O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 154,85. $O = 100$. 1933,780.
100 Theile Benzoesäure 56,34. Schwefelsäure 39,34.
Wasser 4,40.

Von *Mitscherlich* entdeckt und untersucht (Pogg. Ann. XXXII. 227.).

Darstellung. Wasserfreie Schwefelsäure und Benzoesäure verbinden sich unter Wärmeentwicklung zu einer zähen Masse. Es entsteht Schwefelsäurehydrat und Benzoeschwefelsäure $(S O_3 + aq) + (C_{14} H_{10} O_3 + S O_3)$. Die Masse wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gefällt. Schwefelsaurer Baryt fällt zu Boden und benzoeschwefelsaurer Baryt bleibt aufgelöst. Zu dieser Auflösung wird Salzsäure gesetzt und dann dieselbe eingedampft. Nach dem Erkalten bilden sich schöne Krystalle von saurem benzoeschwefelsaurem Baryt. Diese Krystalle werden in Wasser gelöst und die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt. Die Auflösung der Benzoeschwefelsäure wird so lange abgedampft, bis der Siedpunkt auf 150° gestiegen ist. Beim Erkalten erstarrt die Säure zu einer krystallinischen Masse.

Eigenschaften. Die Säure lässt sich über 150° erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. An feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und wird flüssig, verliert aber dieselbe wieder in trockner Luft. Die Säure ist sehr beständig und wird durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt.

Benzoeschwefelsaure Salze.

Die Benzoeschwefelsäure besitzt dieselbe Sättigungscapacität wie die Schwefelsäure; d. h. in den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1. Die Benzoeschwefelsäure ist eine starke Säure; salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum werden von derselben zersetzt, unter Bildung eines sauren Barytsalzes. Sie bildet daher mit allen Basen sowohl neutrale als saure Salze. Die Salze der Kalkerde, der Strontianerde und des Bleioxyds werden durch directe Vereinigung gewonnen. Die übrigen können durch Zersetzung des neutralen oder sauren Barytsalzes mit einem löslichen schwefelsauren Salze gewonnen werden. Die sauer reagirenden Verbindungen mit Kali, Natron, Eisenoxydul,

Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul können in schönen Krystallen dargestellt werden. Das neutrale Kalisalz kann gleichfalls in Krystallen erhalten werden; diese zerfliessen aber an der feuchten Luft.

Brombenzoesäure.

$C_{28}\ H_{18}\ O_8\ Br_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 283,20. $O = 100$. 4030.

100 Theile C 53,09. H 2,79. O 20,00. Br 24,12.

Von *Peligot* entdeckt und analysirt (Compt. rend. 1837. 453.).

Bildung. Durch Zersetzung des benzoesauren Silberoxyds mittelst Brom.

Darstellung. In ein weithalsiges Stöpselglas werden 20—24 Gramm benzoesaures Silberoxyd und eine kleine, oben offene und mit Brom gefüllte Röhre gebracht. Die Flasche wird hierauf verschlossen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Brom verdunstet während dieser Zeit und zersetzt auf die bereits S. 193 angegebene Art das Silbersalz. Das flüssige Brom darf nicht auf das benzoesaure Silberoxyd gegossen werden, wegen zu heftiger Einwirkung. Das entstandene Gemenge von Brombenzoesäure und Bromsilber wird mit Aether, Alkohol oder Holzgeist geschüttelt, wodurch die Säure gelöst wird und das Bromsilber ungelöst zurückbleibt. Durch Verdunstung der Lösung wird die Brombenzoesäure erhalten.

Eigenschaften. Die Brombenzoesäure besitzt krystallinisches Ansehen; sie schmilzt bei $+ 100^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse. Bei 250^0 sublimirt sie unverändert; sie ist entzündlich und brennt mit grünlicher Farbe. Sie ist in Wasser wenig, dagegen leicht in Weingeist, Aether und Holzgeist löslich.

Zersetzungen. 1) Chlor zersetzt die Brombenzoesäure nicht.

2) In den Lösungen der Brombenzoesäure kann das Brom durch salpetersaures Silberoxyd nicht niedergeschlagen werden.

3) Wird Brombenzoesäure mit reinem Kali oder Kalium erhitzt, so bildet sich Bromkalium.

Brombenzoesaure Salze.

In den brombenzoesauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis wie 8 : 2, und werden 2 At. Brom = 1 At. Sauerstoff gesetzt, wie 9 : 2. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz werden direct erhalten und sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Kalk- und Barytsalz sind schwer löslich; leichter löslich das Eisenoxydul- und Mangansalz; ganz unlöslich ist das Eisenoxydsalz. Das Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydul-

und Silbersalz, welche sämmtlich schwer löslich sind, lassen sich nur durch doppelte Zersetzung darstellen. Das Bleisalz schiesst aus der warmen Lösung in voluminösen gelben Krystallen an. Die Salze können auch betrachtet werden als:

$$(R + Br_2) + (R\,O + C_{28}\,H_{18}\,O_8)$$

(Man vergleiche S. 197.).

Chlorbenzoyl.

Chlorbenzoesäure.

$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 142,17. $O = 100$. 1775,22.

100 Theile C 60,02. H 3,51. O 11,55. Chl 24,92.

	1 At.	Radical	$C_{14}\,H_{10}$
+	2 »	O + 2 At. Chl .	$O_2\,Chl_2$
=	1 »	Chlorbenzoesäure	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$.
	1 At.	Benzoyl . . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$
+	2 »	Chlor	Chl_2
=	1 »	Chlorbenzoyl . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$.
	1 At.	Benzid	$C_{12}\,H_{10}$
+	1 »	Chlorkohlenoxyd	$C_2\,O_2\,Chl_2$
=	1 »	Chlorbenzoyl . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$.
	1 At.	Chlorbenzid . .	$C_{12}\,H_{10}\,Chl_2$
+	2 »	Kohlenoxyd . .	$C_2\,O_2$
=	1 »	Chlorbenzoyl . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$.

Von *Liebig* und *Wöhler* entdeckt und untersucht (Pogg. Ann. XXVI. 340.).

Bildung. Durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl.

Darstellung. Trocknes Chlorgas wird so lange über das reine Bittermandelöl geleitet, bis selbst in der Siedhitze keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Das Chlor wird Anfangs unter starker Wärme-Entwicklung absorbirt. Ausser Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzoyl werden keine Produkte gebildet.

Eigenschaften. Das Chlorbenzoyl ist eine wasserklare Flüssigkeit von 1,196 spez. Gewicht. Es besitzt einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, besonders die Augen stark angreifenden Geruch, welcher an den scharfen Geruch des Meerrettig erinnert. Sein Siedpunkt liegt sehr hoch. Es lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender, stark russender und grün gesäumter Flamme. Es löst in der Wärme Phosphor und Schwefel auf, die sich nach dem Erkalten wieder krystallinisch ausscheiden. Mit Schwefelkohlenstoff ist das Chlorbenzoyl in allen Verhältnissen mischbar.

Zersetzungen. 1) Das Chlorbenzoyl sinkt im Wasser unter, ohne sich darin zu lösen. Erst nach einiger Zeit, oder sehr bald beim Kochen, zersetzt es sich vollständig in Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure.

1 At.	Chlorbenzoyl	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$
1 »	Wasser	$H_2\,O$
		$C_{14}\,H_{12}\,O_3\,Chl_2$

bilden:

1 At.	Benzoesäure	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$
1 »	Chlorwasserstoffsäure .	$H_2\,Chl_2$
		$C_{14}\,H_{12}\,O_3\,Chl_2$.

2) Mit festem Chlorphosphor erhitzt es sich stark unter Bildung von flüssigem Chlorphosphor und einem sehr heftig riechenden, ölartigen Körper.

3) Ueber wasserfreien Baryt und Kalk kann das Chlorbenzoyl unverändert abdestillirt werden.

4) Mit wässrigen Alkalien erwärmt, bilden sich Chlormetall und benzoesaures Alkali.

5) Wird Chlorbenzoyl mit wasserfreiem Ammoniak zusammengebracht, so entsteht Benzamid und Salmiak.

1 At.	Chlorbenzoyl .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Chl_2$
2 »	Ammoniak . .	$N_4\,H_{12}$
		$N_4\,C_{14}\,H_{22}\,O_2\,Chl_2$

bilden:

1 At.	Benzamid . . .	$N_2\,C_{14}\,H_{14}\,O_2$
1 »	Salmiak . . .	$N_2\,H_8\,Chl_2$
		$N_4\,C_{14}\,H_{22}\,O_2\,Chl_2$.

6) Ob durch Einwirkung von Kalium Chlorkalium und Benzoyl gebildet werden, ist nicht untersucht.

Brombenzoyl.

Brombenzoesäure.

$C_{14}\,H_{10}\,O_2\,Br_2$.

Das Brombenzoyl entsteht unmittelbar durch Vermischen von Bittermandelöl mit Brom. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und stösst dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus. Durch Erhitzen entfernt man die Bromwasserstoffsäure und das überschüssige Brom.

Eigenschaften. Das Brombenzoyl ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fast halbflüssige, grossblättrig krystallinische Masse von bräunlicher Farbe. An der Luft raucht es schwach, ist

brennbar und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. Es besitzt einen dem Chlorbenzoyl ähnlichen, aber schwächeren und zugleich aromatischen Geruch. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, ohne sich damit zu zersetzen. Im Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam. Unter Wasser erwärmt, bleibt es als ein bräunliches Oel darin liegen. Erst nach langem Kochen bildet sich Benzoesäure und Bromwasserstoffsäure.

Iodbenzoyl.

Das Iodbenzoyl wird durch Erwärmen von Iodkalium mit Chlorbenzoyl erhalten. Es destillirt eine braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Die braune Farbe rührt von freiem Iod her. Vollkommen rein ist das Iodbenzoyl farblos, blättrig krystallinisch, leicht schmelzbar, jedoch nur unter theilweiser Zersetzung. Im Geruch, im Verhalten zum Wasser und Alkohol, in der Brennbarkeit kommt es mit dem Brombenzoyl überein.

Schwefelbenzoyl.

Das Schwefelbenzoyl wird durch Destillation von Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei erhalten. Es destillirt als ein gelbes Oel über, welches zu einer weichen, krystallinischen, gelben Masse erstarrt. Es besitzt einen unangenehmen, an Schwefel erinnernden Geruch. Es scheint selbst durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt zu werden. Mit einer Auflösung von kaustischem Kali bildet es nur langsam benzoesaures Kali und Schwefelkalium. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender russender Flamme und Entwicklung von schwefliger Säure.

Cyanbenzoyl.

Das Cyanbenzoyl wird durch Destillation von Chlorbenzoyl über Cyanquecksilber erhalten. Die Verbindung destillirt als goldgelbes Oel über, und in dem Destillationsgefässe bleibt Calomel zurück.

Im reinen frisch rectificirten Zustande bildet es eine farblose Flüssigkeit, die sich aber sehr schnell wieder gelb färbt. Es besitzt einen stechenden, stark zu Thränen reizenden Geruch. Sein Geschmack ist beissend, süsslich, hinterher stark Blausäure ähnlich. Es ist schwerer als Wasser, zersetzt sich aber nach einiger Zeit mit demselben in Benzoesäure und Blausäure. Schon an feuchter Luft bildet sich Benzoesäure. Das Cyanbenzoyl ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, sehr stark russenden Flamme.

B e n z a m i d.

$N_2 C_{14} H_{14} O_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 122,82. $O = 100$. 1534,514.
100 Theile N 11,53. C 69,73. H 5,69. O 18,05.

Von *Liebig* und *Wöhler* entdeckt und untersucht. (Pogg. Ann. XXVI. 465.).

Bildung. Das Benzamid bildet sich, indem Chlor-, Brom- oder Cyanbenzoyl und wasserfreies Ammoniak auf einander einwirken.

Darstellung. Ueber Chlorbenzoyl, welches sich in einem passenden Apparate befindet, wird Ammoniakgas geleitet, welches Anfangs unter starker Wärme-Entwicklung absorbirt wird. Hört die Einwirkung auf, so wird die Masse aus dem Gefässe genommen, zerdrückt und von Neuem der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Diese Operation muss so oft wiederholt werden, bis alles Chlorbenzoyl zersetzt ist, was zuletzt nur sehr langsam wegen der gebildeten festen Masse erfolgt. Ist das Ammoniak vollkommen wasserfrei und die Zersetzung vollständig, so entsteht blos Salmiak und Benzamid. Im entgegengesetzten Falle bildet sich zugleich auch noch benzoesaures Ammoniak.

Das Gemenge von Benzamid und Salmiak wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, welches den Salmiak auflöst, das Benzamid aber nicht.

Eigenschaften. Interessant sind die Erscheinungen, welche das Benzamid bei seiner Krystallisation zeigt. Aus der kochend heiss gemachten Auflösung setzt es sich bei raschem Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Langsam erkaltet, erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die aus sehr feinen, seidenartigen, dem Caffein ähnlichen Krystallnadeln besteht. Nach einigen Tagen, oft schon nach einigen Stunden, erscheinen in dieser Masse einzelne grosse Höhlungen, in deren Mittelpunkt sich ein einzelner grosser ausgebildeter Krystall befindet, und nach und nach verwandeln sich die seidenartigen Krystalle ganz in grosse Krystalle um. Die Krystalle haben einen starken Perlmutterglanz, sind durchsichtig und verhalten sich gegen Wasser wie Fett.

Das Benzamid schmilzt bei $+ 115^0$ zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht. Bei höherer Temperatur kocht es, und destillirt unverändert über. Sein Dampf riecht wie Bittermandelöl. Es ist entzündlich und brennt mit russender Flamme. Das Benzamid ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Dagegen löst es sich in Alkohol und Aether sehr leicht.

Zersetzungen. 1) Wird der Dampf des Benzamids durch eine glühende enge Glasröhre geleitet, so geht der grösste Theil unzersetzt durch, gemengt mit einer kleinen Menge eines süss schmeckenden Oels.

2) Starke Säuren mit dem Benzamid gekocht, zersetzen dasselbe in Ammoniak, welches mit der Säure verbunden bleibt, und in Benzoesäure.

	1 At. Benzamid . .	$N_2 C_{14} H_{14} O_2$
	1 » Wasser . . .	$H_2 O$
		$N_2 C_{14} H_{16} O_3$
bilden:		
	1 At. Ammoniak .	$N_2 H_6$
	1 » Benzoesäure .	$C_{14} H_{10} O_3$
		$N_2 C_{14} H_{16} O_3$.

3) Wird das Benzamid bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von kaustischem Kali übergossen, so entwickelt sich keine Spur von Ammoniak. Beim Kochen aber entsteht benzoesaures Kali unter Entwicklung von Ammoniak.

4) Benzamid giebt mit einer Eisenoxydsalzauflösung keinen Niederschlag. Beim Sieden aber fällt benzoesaures Eisenoxyd zu Boden.

5) Wird das Benzamid mit wasserfreiem Baryt erhitzt, so geräth derselbe in eine Art Schmelzung, indem er sich in Hydrat zu verwandeln scheint; zugleich entwickelt sich Ammoniak und es destillirt dasselbe Oel über, welches auch beim Hindurchleiten des Benzamids durch eine glühende Röhre erhalten wird.

6) Dieselbe ölige Substanz, welche in 5 und 1 erhalten wird, entwickelt sich in beträchtlicher Menge und ohne Begleitung von Ammoniak, wenn Benzamid mit Kalium zusammengeschmolzen wird, unter gleichzeitiger Bildung von Cyankalium. Dieses Oel könnte Benzid sein.

	1 At. Benzamid . .	$N_2 C_{14} H_{14} O_2$
kann zerfallen in:		
	1 At. Benzid . . .	$C_{12} H_{10}$
	1 » Cyan . . .	$N_2 C_2$
	2 » Wasser . .	$H_4 O_2$
		$N_2 C_{14} H_{14} O_2$.

Theoretische Betrachtungen über das Benzamid.

1) Das Benzamid lässt sich als eine Verbindung von Amid und Benzoyl betrachten. Seine Bildung beruht dann darauf, dass das Chlor des Chlorbenzoyl dem Ammoniak 2 At. Wasserstoff

entzieht. Das freigewordene Amid verbindet sich mit dem Benzoyl, während die Chlorwasserstoffsäure mit einem zweiten Atom Ammoniak Salmiak bildet.

	1 At.	Benzoyl . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$
+	1 »	Amid . . .	$N_2\,H_4$
=	1 »	Benzamid .	$N_2\,C_{14}\,H_{14}\,O_2$.

Bei der Zersetzung wird 1 At. Wasser zerlegt und Benzoesäure und Ammoniak gebildet.

2) Nach der Benzintheorie erscheint das Benzamid als eine Verbindung von Benzid mit Oxamid.

	1 At.	Benzid . .	$C_{12}\,H_{10}$
+	1 »	Oxamid . .	$N_2\,C_2\,H_4\,O_2$
=	1 »	Benzamid .	$N_2\,C_{14}\,H_{14}\,O_2$.

3) Oder:

	1 At.	Benzid . .	$C_{12}\,H_{10}$
Oxamid	1 »	Cyan . . .	$N_2\,C_2$
	2 »	Wasser . .	$H_4\,O_2$
=	1 »	Benzamid .	$N_2\,C_{14}\,H_{14}\,O_2$.

4) Auch kann man das Benzamid ansehen als Benzid, Amid + Kohlenoxyd, oder als eine quaternäre Verbindung, welche erst durch Einwirkung von Säuren und Alkalien zersetzt wird; ferner als Bittermandelöl = $C_{14}\,H_{12}\,O_2 + N_2\,H_2$ etc.

B i b e n z a m i d. (?)

Benzimid.

$N\,C_{14}\,H_{11}\,O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 114,32. $O = 100$. 1427,03.

100 Theile N 7,00. C 74,86. H 4,94. O 13,20.

Von *Laurent* analysirt und untersucht (Pogg. Ann. XXXVI. 498.).

Bildung. Das Bibenzamid scheint sich zu bilden, wenn Blausäure-haltiges Bittermandelöl und Wasser längere Zeit auf einander einwirken. Ich besitze eine Substanz, welche sich aus einem solchen Gemenge abgesetzt hat; sie besitzt ganz die Eigenschaften, welche *Laurent* von dem Bibenzamid erwähnt. *Laurent* stellte es aus einer harzigen Substanz dar, welche bei der Destillation des Bittermandelöls mit Wasser erhalten wurde. Diese Harzmasse bestand aus Bittermandelöl, Benzoin und Bibenzamid.

Darstellung. Wird die eben erwähnte harzige Masse in kochendem Weingeist gelöst, so krystallisirt das Bibenzamid beim Erkalten heraus, während die andern Stoffe gelöst bleiben.

Eigenschaften. Das reine Bibenzamid ist eine weisse, geruchlose, flockige, ungemein leichte und etwas perlmutterartig glänzende Masse, die aus kleinen Nadeln und Lamellen besteht. Sie ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. In einem Uhrglase erhitzt, schmilzt sie und verflüchtigt sich dann unzersetzt. Bei 167^0 erstarrt die geschmolzene Masse zu kleinen strahligen Warzen. Es ist brennbar und brennt mit rother russender Flamme, während ein braunrother Rückstand bleibt.

Zersetzungen. 1) Von concentrirter und heisser Salpetersäure wird das Bibenzamid leicht und ohne Entwicklung rother Dämpfe aufgelöst. Wird zu dieser Auflösung Weingeist gesetzt, so findet eine lebhafte Reaction statt, unter Bildung von Benzoeäther.

2) Siedende Chlorwasserstoffsäure löst das Bibenzamid; die Lösung wird weder von Wasser noch von Ammoniak gefällt.

3) Nordhäuser Vitriolöl löst in der Kälte das Bibenzamid und nimmt eine schöne indigblaue Farbe an. Wird das Bibenzamid mit gewöhnlichem Vitriolöl erhitzt, so entsteht anfangs eine grüne und zuletzt schwarze Flüssigkeit und es sublimirt etwas Benzoesäure.

4) Kali allein zersetzt das Bibenzamid nicht, wird aber zu dem Kalihydrat etwas Weingeist gesetzt und das Gemenge erhitzt, so entsteht benzoesaures Kali.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Bibenzamid und Vergleichung mit Benzamid.

1) Die Zusammensetzung des Bibenzamid kommt mit der von Bisuccinamid (S. 57.) überein, und es lassen sich daher über die Zusammensetzung des Bibenzamid alle die Betrachtungen anstellen, welche beim Bisuccinamid angegeben worden sind; nur muss an die Stelle des Succid Benzid gesetzt werden. Es kann demnach angesehen werden als 1 At. doppelt benzoesaures Ammoniak, aus welchem 2 At. Wasser ausgeschieden worden sind.

	1 At.	Ammoniak	N_2 H_6
+	2 »	Benzoesäure	C_{28} H_{20} O_6
=	1 »	doppelt benzoes. Ammoniak .	N_2 C_{28} H_{26} O_6
—	2 »	Wasser	H_4 O_2
=	2 »	Bibenzamid	N_2 C_{28} H_{22} O_4.

oder als eine Verbindung von:

$$\left\{\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Oxamid} & \ldots & N_2\,C_2\,H_4\,O_2 \\ 1 \text{ » Benzid} & \ldots & C_{12}\,H_{10} \\ 1 \text{ » Benzoesäure} & \ldots & C_{14}\,H_{10}\,O_3 \end{array}\right.$$

$$\begin{array}{lll} & & N_2\,C_{28}\,H_{24}\,O_5 \\ -1 \text{ » Wasser} & \ldots & H_2\,O \\ = 2 \text{ » Bibenzamid} & \ldots & N_2\,C_{28}\,H_{22}\,O_4 \end{array}$$

u. s. w.

Laurent betrachtet jedoch das Bibenzamid als eine Verbindung von N H mit Benzoyl, und nennt die Stickstoff-Verbindung *Imid* (?), also:

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ At. Imid} & \ldots & N\ H \\ 1 \text{ » Benzoyl} & \ldots & C_{14}\,H_{10}\,O_2 \\ \hline = 1 \text{ » Benzimid} & . & N\,C_{14}\,H_{11}\,O_2. \end{array}$$

und nach dieser Theorie würde das Bisuccinamid aus Imid und einer dem Benzoyl entsprechenden organischen Verbindung bestehen.

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ At. Imid} & \ldots\ldots & N_2\ H_2 \\ 1 \text{ » organische Verbindung} & . & C_8\,H_8\,O_4 \\ \hline = 1 \text{ » Bisuccinamid} & \ldots & N_2\,C_8\,H_{10}\,O_4. \end{array}$$

Bezeichnet man Benzamid mit $C_{14}\,H_{10}\,O_2 + N_2\,H_4$, so ist

$$\text{Bibenzamid} = C_{14}\,H_{10}\,O_2 + N\,H.$$

Bezeichnet man Benzamid mit $C_{12}\,H_{10} + N_2\,C_2 + H_4\,O_2$,

so ist 2 At. Bibenzamid $= C_{12}\,H_{10} + N_2\,C_2 + H_2O_1 + C_{14}H_{10}O_3$.

Sollte sich die Existenz eines Imids und Amids bestätigen, so könnten 4 Verbindungen zwischen Stickstoff und Wasserstoff angenommen werden.

Die Formeln zeigen alle, dass 1 At. Bibenzamid und 2 At. Wasser doppelt benzoesaures Ammoniak liefern können, wodurch die Entstehung dieser Körper aus dem Bibenzamid sehr leicht erklärt werden kann. Aber es ist nicht ausser Acht zu lassen, dass gerade diese Zersetzung, und auf welche allein nur die Theorie des Imids sich gründen kann, von *Laurent* nichts weniger als genügend dargethan worden ist. Das Kalihydrat, auch bei Anwesenheit von Wasser, mit Bibenzamid erwärmt, entwickelt kein Ammoniak. Wird das Bibenzamid mit Salzsäure gekocht, so wird keine Benzoesäure abgeschieden und kein Salmiak gebildet; und aus der Bildung von ein wenig Benzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat, wobei offenbar eine vollständige Zersetzung des Bibenzamids erfolgt, so wie aus der Bildung von Benzoeäther bei der Behandlung mit Weingeist und Salpetersäure kann nicht wohl auf das Vorhandensein einer Verbindung N H geschlossen werden.

Hydrobenzamid.

$N_2 C_{21} H_{18} = 1\frac{1}{2} . N \frac{4}{3} . C_{14} H_{12}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 141,73. $O = 100$. 2527,2.
100 Theile N 9,31. H 5,94. C 84,75.

Von *Laurent* analysirt und untersucht (Ann. de chim. et de phys. LXII.). Schon früher von *Karls* beschrieben.

Bildung des Hydrobenzamids ist bereits S. 190 erwähnt worden.

Darstellung. Bittermandelöl und wässriges Ammoniak werden ruhig 6—8 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit bilden sich Krystalle von Hydrobenzamid. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, um sie von anhängendem Oel zu befreien, dann in siedendem Weingeist gelöst, und durch freiwilliges Verdunsten regelmässige octaedrische Krystalle gewonnen.

Eigenschaften. Die Krystalle des Hydrobenzamids sind farblos, geruch- und geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt wie gebrannte Mandeln. Sie sind unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Hydrobenzamid schmilzt bei 110° zu einem dicken Oel, welches erst nach einigen Tagen wieder in den festen Zustand übergeht. Ob durch die Schmelzung das Hydrobenzamid eine Veränderung erleidet, ist nicht untersucht. Das Hydrobenzamid ist brennbar.

Zersetzungen. 1) Wird das Hydrobenzamid der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht ein flüchtiges Oel und eine neue krystallinische Substanz. Im Rückstand bleibt Kohle.

2) Wird es mit Salzsäure zusammengebracht, so bildet sich schon in der Kälte, indem Wasser zerlegt wird, salzsaures Ammoniak und Bittermandelöl.

1 At. Hydrobenzamid .	$N_2 C_{21} H_{18}$
3 » Wasser	$H_6 O_3$
	$N_2 C_{21} H_{24} O_3$

zerfallen in:

1½ At. Bittermandelöl . .	$C_{21} H_{18} O_3$
1 » Ammoniak . . .	$N_2 H_6$
	$N_2 C_{21} H_{24} O_3$.

3) Durch Kochen mit Kalilauge scheint das Hydrobenzamid nicht zersetzt zu werden. Wird aber die alkoholische Lösung längere Zeit stehen gelassen, so wird es zum Theil in Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt.

4) Kalium zersetzt das Hydrobenzamid in der Wärme, und es bildet sich dabei eine rothe schmelzbare Substanz.

Betrachtungen über die Zusammensetzung des Hydrobenzamids.

1) Nach der Benzoyltheorie würde die Bildung des Hydrobenzamids, wenn die angeführte Zusammensetzung in der That richtig ist, darauf beruhen, dass $1\frac{1}{2}$ At. Benzoyl mit 1 At. Ammoniak 3 At. Wasser und Benzoylstickstoff bilden, welcher mit dem anwesenden Wasserstoff des Benzoylwasserstoffs das Hydrobenzamid hervorbringe.

$1\frac{1}{2}$ At. Bittermandelöl . .		$C_{21}\,H_{15}\,O_3 + H_3$
1 » Ammoniak . . .	N_2	H_6
bilden:		
1 At. Hydrobenzamid .	N_2	$C_{21}\,H_{15} \quad + H_3$
3 » Wasser		$H_6\,O_3$

2) Nach der Benzintheorie könnte angenommen werden, das Hydrobenzamid sei eine Verbindung von $N_2\,C_3 + C_{18}\,H_{18}$ ($1\frac{1}{2}$ At. Benzid).

$1\frac{1}{2}$ At. Bittermandelöl .	$C_{18}\,H_{18} + C_3\,O_3$
1 » Ammoniak . . .	$N_2\,H_6$
bilden:	
1 At. Hydrobenzamid .	$C_{18}\,H_{18} + C_3\,N_2$
3 » Wasser	$H_6\,O_3$.

Beide Ansichten haben jedoch sehr wenig Wahrscheinlichkeit; dass in der ersten Zusammenstellung eine Ungereimtheit liegt, ergiebt sich auf den ersten Blick; die zweite würde zwar sehr gut passen, wenn eine Verbindung $N_2\,C_3$ bekannt wäre. Wäre diese Verbindung ein wirkliches Amid, so würde sie ganz aus der Benzoyl- und der Benzid-Reihe verschwinden. *Laurent* glaubt, dass die Entstehung des Hydrobenzamids sehr zu Gunsten der Ansicht spreche, nach welcher das Bittermandelöl als eine Wasserstoffsäure betrachtet wird, ohne sich jedoch deutlich hierüber zu erklären. Was von dem Bittermandelöl als Wasserstoffsäure zu halten ist, ist bereits S. 194 besprochen worden, und die Zusammensetzung des Hydrobenzamids scheint fast direct zu beweisen, dass das Bittermandelöl keine Wasserstoffverbindung ist, sondern als ein Oxyd von $C_{14}\,H_{12}$ betrachtet werden muss. Das Hydrobenzamid kommt dann in seiner Zusammensetzung mit dem Stickstoffbenzid überein, und seine Bildung und seine Zersetzung in Bittermandelöl und Ammoniak erklären sich ganz ungezwungen und stehen im Zusammenhang mit vielen gut bekannten Erscheinungen.

$1\frac{1}{2}$ At. Bittermandelöl .	$C_{21}\,H_{18} + O_3$
1 » Ammoniak . .	$H_3\,N_2$

bilden:

1 At. Hydrobenzamid	$C_{21}\,H_{18} + N_2$	
3 » Wasser . . .		$H_3\,O_3$

ferner:

1 At. Stickstoffbenzid	$C_{12}\,H_{10} + N_2$
1 » Hydrobenzamid	$C_{21}\,H_{18} + N_2$.

Der Name Hydrobenzamid scheint daher ein sehr übel gewählter.

Benzoin.

Bittermandelölkampfer.

$C_{14}\ H_{12}\ O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 97,82. $O = 100$. 1344,95.

100 Theile C 79,56. H 5,56. O 44,88.

Von *Liebig* und *Wöhler* analysirt (Pogg. Ann. XXVI. 474.).

Bildung. Die Entstehung des Benzoins aus dem Bittermandelöl ist bereits S. 190 angegeben worden.

Darstellung. Das sich aus dem Bittermandelöl absetzende Benzoyl ist gelb gefärbt. Durch Auflösen in heissem Alkohol, Behandeln mit Blutkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren wird es vollkommen rein erhalten.

Eigenschaften. Das Benzoin bildet klare, stark glänzende, prismatische Krystalle. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch. Es schmilzt bei 120° zu einem farblosen Liquidum, welches wieder zu einer grossblättrigen strahligen Masse erstarrt. Bei stärkerer Hitze geräth es ins Kochen und destillirt unverändert über. Es ist leicht entzündlich und brennt mit heller russender Flamme. In kaltem Wasser ist es unlöslich; von kochendem wird es in geringer Menge gelöst. Von heissem Alkohol wird es in grösserer Menge aufgenommen, als von kaltem.

Zersetzungen. 1) Conzentrirte Salpetersäure zersetzt das Benzoin nicht.

2) Chlorgas über geschmolzenes Benzoin geleitet soll nach *Laurent* dasselbe in Benzoyl verwandeln, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure.

1 At. Benzoin	$C_{14}\,H_{12}\,O_2$
2 » Chlor	Chl_2
	$C_{14}\,H_{12}\,O_2\,Chl_2$

sollen bilden:

1 At. Benzoyl	$C_{14}\,H_{10}\,O_2$
1 » Chlorwasserstoffsäure	$H_2\quad Chl_2$
	$C_{14}\,H_{12}\,O_2\,Chl_2$.

3) Brom mit Benzoin bis zum Kochen erhitzt, bildet Bromwasserstoffsäure und Brombenzoin? (*Liebig* und *Wöhler*.).

4) Wird das Benzoin mit conzentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird es im ersten Augenblick mit veilchenblauer Farbe aufgelöst. Diese Auflösung wird bald braun, nimmt beim Erwärmen eine grüne und zuletzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure, eine schwarze Farbe an.

5) Wird das Benzoin mit gelöstem Kalihydrat gekocht, so wird es nicht zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen, verwandelt es sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Benzoesäure.

6) Wird das Benzoin mit einer Auflösung von Kali in Weingeist übergossen, so wird es sogleich mit Purpurfarbe aufgelöst, und schnell darauf erstarrt das Ganze zu einer aus feinen Krystallblättchen bestehenden Masse. Wird diese Masse mit Wasser übergossen, so entsteht eine milchigte Flüssigkeit, aus der sich nach dem Erhitzen beim Erkalten dicke Flocken feiner Krystallnadeln abscheiden, welche unverändertes Benzoin sind.

Brombenzoin. ?

Von *Liebig* und *Wöhler* entdeckt (l. c.).

Das Brombenzoin bildet eine braune zähe Masse, welche den Geruch des Brombenzoyls zeigt aber nicht fest wird. Kochendes Wasser scheint es nicht zu zersetzen; und auch durch Kochen mit aufgelöstem Kali wird es nur schwer zersetzt. Dabei scheint aber keine Benzoesäure, sondern eine eigenthümliche neue Säure gebildet zu werden, welche sich zur Benzoesäure verhält, wie das Benzoin zum Bittermandelöl.

Vergleichung des Benzoins mit dem Bittermandelöl.

Welchen Antheil das Kali an der Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoin hat, ist nicht bekannt, da das Benzoin mit dem Kali keine Verbindung bildet. Wird das Bittermandelöl als $C_{14} H_{10} O_2 + H$ angesehen, so könnte das Benzoin $C_{14} H_{10} O + H O$ sein etc. Gegen diese Ansicht würde jedoch die Bildung des Brombenzoins sprechen. Bemerkenswerth ist, dass sowohl Benzoin als Bittermandelöl mit Kalihydrat erhitzt benzoesaures Kali bilden. Bittermandelöl und Benzoin stehen daher in einem ähnlichen Zusammenhang wie Weinsäure und Traubensäure.

Benzoyl. (?)

$C_{14} H_{10} O_2$. (?)

100 Theile C 80,32. H 4,68. O 15,00.

Von *Laurent* entdeckt.

Bildung. Durch Zersetzung des Benzoins mittelst Chlor.

Darstellung. Ueber geschmolzenes Benzoin wird Chlor geleitet. Es entweicht Chlorwasserstoffsäure, während ein Körper zurückbleibt, welcher aus der alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten wird, und von *Laurent* Benzoyl genannt wird.

Eigenschaften. Das Benzoyl ist geschmack- und geruchlos. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether. Es ist schmelzbar, unverändert sublimirbar, brennbar.

Zersetzungen. 1) Von Salpetersäure wird es nicht zersetzt.

2) Von conzentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme aufgelöst, und durch Verdünnen mit Wasser wieder niedergeschlagen.

3) Wässriges Kali zeigt keine Wirkung auf das Benzoyl.

4) Von einer weingeistigen Auflösung von Kali wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Die blaue Farbe verschwindet durch längeres Kochen. Wird die Auflösung zur Trockne abgedampft und der trockne Rückstand mit Schwefelsäure übergossen, so wird er mit carminrother Farbe gelöst. Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt, so verschwindet die Farbe und auf der Oberfläche scheidet sich ein farbloser ölartiger Körper ab, welcher bald krystallisirt. Dieser Körper ertheilt der Schwefelsäure die rothe Farbe.

Ueber das Benzoyl.

Werden die Eigenschaften des Benzoyls mit denen des Benzoins verglichen, so ergiebt sich die grösste Aehnlichkeit. Merkwürdig wäre es, wenn Brom mit Benzoin Brombenzoin und Bromwasserstoffsäure bilden sollte, und eine analoge Zersetzung durch Chlor nicht statt fände. Ist vielleicht das Chlorbenzoin flüchtig und entweicht mit der Chlorwasserstoffsäure? dann könnte das Benzoyl wohl unverändertes Benzoin gewesen sein. Jedenfalls ist das Benzoyl nicht das Radical des Bittermandelöls, und die Theorie *Laurent*: das Benzoin sei $C_{14} H_{10} O + H O$, und es werde demselben durch Chlor der Wasserstoff des Hydratwassers entzogen, ist, wie später gezeigt werden wird, ganz bodenlos.

Bittermandelölschwefelsäure. ?

Nach *Mitscherlich* (dessen Lehrbuch der Chemie. III. Aufl. 601.) bildet sich die Bittermandelölschwefelsäure durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit wasserfreier Schwefelsäure. Es entsteht eine braune Flüssigkeit, und zugleich entwickelt sich schweflige Säure. Die Masse wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die Bittermandelölschwefelsäure bildet mit dem Baryt ein lösliches Salz, welches abgedampft eine

zähe Masse ohne Spuren von Krystallisation giebt, wodurch sich diese Säure von der Benzoeschwefelsäure unterscheidet. Wird die Auflösung des Bittermandelöl-schwefelsauren Baryts durch schwefelsaure Bittererde oder schwefelsauren Zinkoxyd zersetzt, so bilden sich leicht lösliche, nicht krystallisirbare Verbindungen.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist noch nicht bekannt; ja es ist noch zweifelhaft, ob Bittermandelöl darin enthalten ist.

Mandelsäure.

Bittermandelölameisensäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{16} H_{14} O_5$.
Hydrat $C_{16} H_{14} O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 145,08. $O = 100$. 1810,2.
100 Theile C 67,943. H 4,852. O 27,205.

1 At.	Bittermandelöl	$C_{14} H_{12} O_2$
+ 1 »	Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$
= 1 »	Mandelsäure	$C_{16} H_{14} O_5$.

Von *Winkler* entdeckt (Annalen der Pharmac. XVIII. 310.) und untersucht. Von *Schödler* analysirt (ibid. 319.). Von *Liebig* die Zusammensetzung aus Ameisensäure und Bittermandelöl nachgewiesen.

Bildung. Die Bildung der Mandelsäure durch Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf unreines Bittermandelöl ist S. 189. angegeben worden.

Darstellung. Zu einer gesättigten Auflösung von rohem (Blausäure-haltigen) Bittermandelöl in Wasser wird etwas Salzsäure gesetzt und die Flüssigkeit in einem offenen Gefässe auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand ist ein Gemenge von Salmiak, etwas Benzamid und Mandelsäure. Diese Masse wird mit Aether behandelt, welcher die Mandelsäure auflöst. Nach dem Verdunsten bleibt die Säure zurück, welche durch abermaliges Lösen und Abdampfen in weissen Krystallen erhalten wird.

Eigenschaften. Die reine Mandelsäure schmeckt ziemlich stark sauer, eigenthümlich, hintennach schwach styptisch. Der Geruch derselben ist sehr schwach nach zerstossenen süssen Mandeln. Sie verbrennt mit rother Flamme.

Zersetzungen. 1) Wird die Mandelsäure in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie zu einer weingelben öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gummiähnlichen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich

und verbreitet einen angenehm riechenden, an Benzoeharz erinnernden Geruch, unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Wird die Zersetzung in verschlossenen Gefässen vorgenommen, so geht eine rothbraune, balsamisch riechende, harzähnliche Masse über, in welcher Bittermandelöl enthalten ist (*Winkler.*).

2) Wird die Mandelsäure mit rauchender Salpetersäure gekocht, so wird die Ameisensäure zersetzt und Benzoesäure gebildet, welche durch Vermischen mit Wasser niedergeschlagen werden kann (*Liebig.*).

3) Braunstein mit der Mandelsäure erwärmt, veranlasst Entwicklung von Kohlensäure, und es destillirt Bittermandelöl über (*Liebig.*).

4) Wird in eine Auflösung von Mandelsäure Chlorgas geleitet, so scheidet sich anfänglich ein ölartiger Körper ab, welcher den Geruch des Chlorbenzoyls besitzt. Wird etwas Kali hinzugefügt, und so lange Chlor eingeleitet, bis die ölige Substanz verschwunden ist, so entwickelt sich nach Zusatz einer Säure unter Aufbrausen Kohlensäure, während sich ein dicker Brei von Benzoesäure niederschlägt (*Liebig.*).

Die Zersetzungen 2, 3, 4 lassen über die Zusammensetzung der Mandelsäure keinen Zweifel übrig.

Mitscherlich betrachtet die Mandelsäure als Benzinameisensäure, aus welcher Verbindung sich 1 At. Wasser ausgeschieden hat.

	1 At. Benzin	$C_{12}\,H_{12}$
	2 » Ameisensäure . .	$C_4\,H_4\,O_6$
		$C_{16}\,H_{16}\,O_6$
—	1 » Wasser	$H_2\,O$
=	1 » Mandelsäure . .	$C_{16}\,H_{14}\,O_5$.

Mandelsaure Salze.

Mit den Basen bildet die Mandelsäure vollkommen neutrale Salze, und scheidet die Kohlensäure aus ihren Verbindungen ab. Einige krystallisiren, wie der mandelsaure Baryt und die mandelsaure Bittererde; andere zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren, wie z. B. das Kali- und Ammoniak-Salz.

Urinsäure.

Hyppursäure, Pferdeharnsäure, blausaure Mandelsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $N_2\,C_{18}\,H_{16}\,O_5$.
Hydrat $N_2\,C_{18}\,H_{16}\,O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 110,96. $O = 100$. 2153,218.
100 Theile Hydrat: N 7,82. C 60,76. H 4,92. O 26,50.

1 At. Mandelsäure	1 At.	Bittermandelöl . . .	$C_{14} H_{12} O_2$
	1 »	Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$
+	1 »	Cyanwasserstoffsäure .	$N_2 C_2 H_2$
=	1 »	Urinsäure?	$N_2 C_{18} H_{16} O_5$.

Die Urinsäure wurde von *Liebig* (Pogg. Ann. XXXII. 573.), *Dumas* und *Mitscherlich* (ibid. XXXIII. 335.) analysirt.

Vorkommen. Die Urinsäure findet sich in Verbindung mit Natron in dem Urin grasfressender Thiere.

Bildung. Ist noch nicht künstlich dargestellt worden.

Bereitung. Pferdeharn wird bis auf $^1/_{10}$ abgedampft und mit Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit entsteht ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag wird mit Kalkmilch gekocht, dann filtrirt, und zu der kochenden Lösung so lange unterchlorigsaurer Kalk gesetzt, bis der Harngeruch verschwunden ist. Die Auflösung wird sodann mit thierischer Kohle digerirt, noch warm filtrirt und durch Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt die Urinsäure in langen, farblosen Nadeln heraus.

Eigenschaften. Die Urinsäure bildet gut ausgebildete Krystalle, welche Lakmus stark röthen, aber keinen sauren Geschmack besitzen. Die Säure schmilzt bei gelinder Wärme und erstarrt wieder zu einer krystallinischen Masse. Sie bedarf bei 400 Theile Wasser zur Lösung; in kochendem Wasser und in Weingeist ist sie leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Wird die Urinsäure einer trocknen Destillation unterworfen, so sublimirt Benzoesäure und benzoesaures Ammoniak, und es geht eine Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt, in Wasser unlöslich ist, sich in Alkohol und Ammoniak löst und sich wie ein Harz verhält; bei stärkerem Erhitzen entweicht Blausäure; in der Retorte bleibt eine poröse Kohle.

2) Wird die Urinsäure, mit Kalkerde gemengt, einer trocknen Destillation unterworfen, so entweicht Benzin und Ammoniak.

3) Wird Salpetersäure mit der Urinsäure gekocht, so entsteht Benzoesäure.

4) Schwefelsäure löst Urinsäure auf, beim Erhitzen sublimirt Benzoesäure.

Die Zersetzungen können leicht von der angenommenen Zusammensetzung abgeleitet werden.

Wird zu 1 At. Citronensäure $C_4 H_4 O_4$ 1 At. Benzamid $N_2 C_{14} H_{14} O_2$ gerechnet, so erhält man $N_2 C_{18} H_{18} O_6$ = 1 At. Urinsäurehydrat. (*Mitscherlich.*)

Urinsaure Salze.

Die urinsauren Salze kommen in ihren Eigenschaften sehr mit den benzoesauren überein. Sie sind fast alle in Wasser löslich und besitzen zum Theil die Fähigkeit zu krystallisiren.

Benzoesaures Bittermandelöl.

$C_{42}H_{36}O_8$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 339,66. $O = 100$. 4234,986.
100 Theile C 75,80. H 5,30. O 18,90.

	2 At.	Bittermandelöl	$C_{28}H_{24}O_4$
+	1 »	Benzoesäurehydrat . . .	$C_{14}H_{12}O_4$
=	1 »	benzoes. Bittermandelöl .	$C_{42}H_{36}O_8$.

Von *Winkler* und *Robiquet* entdeckt und von *Liebig* analysirt (Annal. der Pharm. XVIII. 324. — XIX. 289.).

Bildung. Die Bildung dieser Verbindung durch Einwirkung von feuchtem Chlor und Schwefelsäure auf Bittermandelöl ist S. 189 angeführt worden.

Darstellung. Nicht getrocknetes Bittermandelöl wird der Einwirkung von feuchtem Chlorgas ausgesetzt. Nach einiger Zeit erstarrt das Oel zu einer festen Masse, welche in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Eigenschaften. Diese Verbindung kommt sehr in ihren Eigenschaften mit dem Benzoin überein. Es bildet vollkommen farblose Krystalle.

Die Zersetzungen sind nicht bekannt, lassen sich aber leicht voraus bestimmen.

Zimmtöl.

$C_{20}H_{22}O_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 148,60. $O = 100$. 1866,015.
100 Theile C 81,92. H 7,36. O 10,82.

	1 At.	Bittermandelöl . .	$C_{14}H_{12}O_2$
+	1 »	Kohlenwasserstoff .	C_6H_{10}
=	1 »	Zimmtöl?	$C_{20}H_{22}O_2$.

Das Zimmtöl wurde von *Dumas* und *Peligot* (Ann. de chim. et de phys. LVII. 305) und von *Mulder* (Pogg. Ann. XLI. 398) analysirt und untersucht. Die Resultate dieser Chemiker stimmen nicht mit einander überein. Ich bin den analytischen Resultaten *Mulder*'s gefolgt; am Schlusse sollen die von *Dumas* und *Peligot* kurz angegeben werden.

Vorkommen. Das Zimmtöl findet sich in der Zimmtrinde. Im

Handel kommen verschiedene Sorten vor: ceylonisches, javanisches, chinesisches, ferner das Oel der Cassiablüthe etc. Diese Oele, welche in Beziehung auf Geruch, Farbe etc. von einander abweichen, haben sämmtlich gleiche Zusammensetzung.

Darstellung. Das Zimmtöl wird durch Destillation der Stoffe, in welchen es enthalten, mit Wasser und Salz erhalten. Das Wasser wird durch Chlorcalcium entzogen.

Eigenschaften. Das Zimmtöl besitzt eine hellgelbe Farbe, wird aber nach längerer Zeit braun. Sein Geruch erinnert ganz an den von Zimmt. Auch der Geschmack ist angenehm süsslich, wie Zimmt. Sein spez. Gewicht ist 1,035. Unter 0^{0} wird es fest. In Wasser ist es schwer löslich; aber leicht löslich in Weingeist.

Zersetzungen. 1) Wird das Zimmtöl lange Zeit aufbewahrt, so bilden sich grosse, regelmässige, farblose, gelbliche Krystalle. Diese Krystalle bestehen aus einer eigenthümlichen Säure — Zimmtsäure, und aus einem Harze. Ausser diesen aus Zimmtsäure bestehenden Krystallen, welche in Wasser löslich sind, bilden sich bisweilen in altem Zimmtöl andere, welche nicht sauer reagiren und in Wasser unlöslich sind.

Nehmen 1 At. Zimmtöl . . . $C_{20}\,H_{22}\,O_2$
auf O_9

$C_{20}\,H_{22}\,O_{11}$,

so können entstehen:

1 At. Zimmtsäure . . $C_{18}\,H_{16}\,O_4$
2 » Kohlensäure . . $C_2\,O_4$
3 » Wasser $H_6\,O_3$

$C_{20}\,H_{22}\,O_{11}$.

2) Wird das Zimmtöl mit Salpetersäure oder mit Chlorkalk gekocht, so entstehen Benzoesäure, Kohlensäure und Wasser.

Absorbiren
1 At. Zimmtöl . . . $C_{20}\,H_{22}\,O_2$
aus der Salpetersäure . . O_{19}

$C_{20}\,H_{22}\,O_{21}$,

so können entstehen:

1 At. Benzoesäure . . $C_{14}\,H_{10}\,O_3$
6 » Kohlensäure . . $C_6\,O_{12}$
6 » Wasser $H_{12}\,O_6$

$C_{20}\,H_{22}\,O_{21}$.

Wird das Zimmtöl als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Kohlenwasserstoff betrachtet, so trifft die Oxydation besonders die letztere Verbindung. (*Dumas* und *Peligot.*)

3) Wird über Zimmtöl so lange Chlor geleitet, bis keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure mehr erfolgt, so bleibt eine feste Substanz, welche von *Dumas* und *Peligot* Chlorocinnose genannt wird. Diese Verbindung besteht nach *Dumas* aus $C_{18}\ H_8\ O_2\ Chl_8$.

4) Wird Zimmtöl mit Schwefelsäure destillirt, so wird es vollständig zersetzt, aber keine Benzoesäure gebildet. (*Mulder.*)

5) Wird verdünnte Kalilauge mit Zimmtöl geschüttelt, so wird es vollständig aufgelöst, und durch verdünnte Schwefelsäure unverändert abgeschieden. Ist die Kalilauge stark, so wird das Zimmtöl zersetzt, die Masse färbt sich braun, und es wird Bittermandelöl abgeschieden. Wird das Oel mit starker Kalilauge destillirt, so wird Wasserstoffgas entwickelt, während Bittermandelöl und 1 Theil unzersetztes Zimmtöl überdestilliren. Dabei schwärzt sich die Masse in der Retorte, indem Kohle abgeschieden wird. Wird, wenn kein Oel mehr überdestillirt, zum Rückstand Schwefelsäure gesetzt, und von Neuem erwärmt, so sublimirt Benzoesäure.

Diese Zersetzung des Zimmtöls beruht darauf, das der in demselben vorkommende Kohlenwasserstoff durch das Kali vom Bittermandelöl getrennt wird, welches durch die Einwirkung des Kalis zum Theil benzoesaures Kali bildet, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Das bei dieser Zersetzung übergehende Oel besteht nach einer Analyse von *Mulder* aus $C_{18}\ H_{20}\ O_2 = C_{14}\ H_{12}\ O_2 + C_4\ H_8$, ist aber ohne Zweifel nur ein Gemenge von unzersetztem Oel mit Bittermandelöl.

Die gleiche Zersetzung findet auch statt, wenn das Zimmtöl mit einem Stück Kalihydrat erhitzt wird. Wird die Destillation mehrmals wiederholt, so wird zuletzt alles Zimmtöl in Benzoesäure und Bittermandelöl verwandelt.

Mulder nimmt an, dass das Zimmtöl aus 1 At. Benzoyl und 6 At. Kohlenwasserstoff bestehe.

	1 At.	Benzoyl	$C_{14}\ H_{10}\ O_2$
+	6 »	Kohlenwasserstoff .	$C_6\ H_{12}$
=	1 »	Zimmtöl	$C_{20}\ H_{22}\ O_2$.

Bei der Destillation mit Kali destillire eine Verbindung von 1 At. Bittermandelöl mit 4 At. Kohlenwasserstoff über, zugleich werden 2 At. Kohlenstoff als Kohle von den ursprünglichen Bestandtheilen des Zimmtöls abgeschieden, während 2 At. Wasserstoff als Gas entweichen.

	1 At.	Bittermandelöl . .	$C_{14}\ H_{12}\ O_2$
	4 »	Kohlenwasserstoff .	$C_4\ H_8$
			$C_{18}\ H_{20}\ O_2$
+	2 »	Kohlenwasserstoff .	$C_2\ H_2$
=	1 »	Zimmtöl	$C_{20}\ H_{22}\ O_2$.

Mulder scheint anzunehmen, dass wässriges Kali und Bittermandelöl sich, ohne Entwicklung von Wasserstoffgas, in benzoesaures Kali verwandeln kann; er macht darauf aufmerksam, dass, wenn Bittermandelöl durch Kali in Benzoesäure umgewandelt wird, sich eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche abscheidet.

Die Bildung der Benzoesäure durch Einwirkung von Kali auf Bittermandelöl gehört überhaupt zu den schwachen Seiten der Benzoyltheorie.

Verbindungen des Zimmtöls.

Das Zimmtöl verbindet sich sowohl mit den Säuren als mit dem Ammoniak.

Salpetersaures Zimmtöl wird erhalten, indem Zimmtöl mit Salpetersäure geschüttelt wird. Es entsteht eine krystallisirbare Verbindung, bestehend aus 1 At. Zimmtöl, 1 At. Salpetersäure und 1 At. Wasser. Wasser zersetzt die Verbindung.

Chlorwasserstoffsaures Zimmtöl bildet sich, wenn Salzsäuregas mit Zimmtöl in Berührung gebracht wird. Die Verbindung besteht aus 1 At. Zimmtöl und 1 At. Chlorwasserstoffsäure. $C_{20}\,H_{22}\,O_2 + Chl_2\,H_2$.

Diese Verbindungen können auch aus Bittermandelöl und salzsaurem und salpetersaurem Kohlenwasserstoff bestehen.

Mit dem *Ammoniak* giebt nach *Mulder* das Cassiablüthenöl eine saure, und das eigentliche Zimmtöl eine neutrale Verbindung, welche beide fest und luftbeständig sind.

Neutrale Verbindung . $C_{20}\,H_{22}\,O_2 + N_2\,H_6$.
Saure Verbindung . . $2\,(C_{20}\,H_{22}\,O_2) + N_2\,H_6$.

Zimmtsäure.

Wasserfrei, in Verbindung mit Basen, $C_{18}\,H_{14}\,O_3$.
Hydrat $C_{18}\,H_{14}\,O_3$ + aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 140,34. $O = 100$. 1763,22.
100 Theile C 78,04. H 4,95. O 17,01.

1 At.	Benzoesäure . .	$C_{14}\,H_{10}\,O_3$
+ 1 »	Kohlenwasserstoff .	$C_4\,H_4$
= 1 »	Zimmtsäure? . .	$C_{18}\,H_{14}\,O_3$.

Von *Dumas* und *Peligot* (Ann. de chim. et de phys. LVII. 302.) und von *Mulder* (Pogg. Ann. XXXXI. 415.) analysirt. Die Resultate sämmtlicher Chemiker stimmen vollständig mit der angenommenen Formel.

Bildung der Zimmtsäure ist S. 227 angegeben worden.

Darstellung. Die Krystalle, welche sich in altem Zimmtöl absetzen, werden in kochendem Wasser gelöst, und die heisse Lösung

schnell filtrirt. Während des Erkaltens krystallisirt die Zimmtsäure in glänzenden perlmutterartigen Schuppen heraus.

Eigenschaften. Die Zimmtsäure kommt in ihren Eigenschaften ganz mit der Benzoesäure überein. Sie scheint grösstentheils lösliche Salze zu bilden, nur das zimmtsaure Silberoxyd ist unauflöslich.

Chlorocinnose.

$C_{18}\ H_8\ O_2\ Chl_8$.

Diese Verbindung entsteht, indem Chlor so lange mit Zimmtöl in Berührung gelassen wird, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Sie ist weiss und sublimirt in weissen langen Nadeln.

Es ist bereits bemerkt worden, dass, wenn Zimmtöl mit Kali destillirt wird, ein Oel überdestillirt, welches der Zusammensetzung $C_{18}\ H_{20}\ O_2 = C_{14}\ H_{12}\ O_2 + C_4\ H_8$ entspricht. Wird mit dieser Zusammensetzung die der Chlorocinnose verglichen, so lässt sich annehmen, dasselbe bestehe aus Chlorbenzoyl, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor vertreten sind + einfach Chlorkohlenstoff, während 12 At. Wasserstoff als Salzsäure entweichen.

1 At. zersetztes Zimmtöl	.	$C_{18}\ H_{20}\ O_2$
absorbiren		Chl_{20}
es bilden sich:		
1 At. Chlorocinnose	. . .	$C_{18}\ H_8\ O_2\ Chl_8$
12 » Salzsäure		$H_{12}\ Chl_{12}$
		$C_{18}\ H_{20}\ O_2\ Chl_{20}$.

Ferner:

1 At. Chlorbenzoyl	. . .	$C_{14}\ (H_8\ Chl_2)\ O_2\ Chl_2$
+ 4 » Chlorkohlenstoff	. .	$C_4\ Chl_4$
= 1 » Chlorocinnose	. . .	$C_{18}\ H_8\ O_2\ Chl_8$.

Nach den Untersuchungen von *Dumas* und *Peligot* besteht das Zimmtöl aus $C_{18}\ H_{16}\ O_2$. Sie nehmen an, dasselbe bestehe aus einem ternären Radical $C_{18}\ H_{14}\ O_2$, welches sie Cinnamyl nennen $+ H_2$. Die Zimmtsäure entsteht nach dieser Theorie auf gleiche Weise aus dem Zimmtöl, wie die Benzoesäure aus dem Bittermandelöl. Sie stellen folgende Reihen von Verbindungen auf:

Cinnamyl		$C_{18}\ H_{14}\ O_2$.
Zimmtsäure	. . .	$C_{18}\ H_{14}\ O_2 + O$.
Zimmtöl		$C_{18}\ H_{14}\ O_2 + H_2$.
Salzsaures Zimmtöl	.	$(C_{18}\ H_{14}\ O_2)\ H_2 + Chl_2\ H_2$.
Chlorocinnose	. .	$C_{18}\ (H_8\ Chl_6)\ O_2 + Chl_2$.
Zimmtöl-Ammoniak		$(C_{18}\ H_{14}\ O_2)\ H_2 + N_2\ H_6$.

Sind jedoch die Resultate von *Mulder* richtig, so folgt von

selbst, dass von einem Radical $C_{18}\ H_{14}\ O_2$ nicht die Rede sein kann, und dass die Zimmtsäure nicht in dem Verhältniss zum Zimmtöl stehe, wie die Benzoesäure zum Bittermandelöl.

Ueber die nicht sauren Krystalle aus dem Zimmtöl.

Seite 227 ist angegeben worden, dass sich neben der Zimmtsäure noch andere Krystalle aus dem Zimmtöl absetzen, welche keine Zimmtsäure sind. Diese Krystalle sind farblos, lassen sich leicht pulvern und schmelzen bei sehr gelinder Wärme. Sie besitzen den Geruch nach Zimmt, schmecken talgartig, hintennach brennend und aromatisch. Die Krystalle sind in Alkohol leicht löslich. Von Schwefelsäure werden sie mit rothgelber Farbe gelöst, und aus der Auflösung wieder unverändert niedergeschlagen. Salpetersäure zersetzt die Substanz unter heftiger Gasentwicklung. Auch wässriges Ammoniak zersetzt dieselbe. Alkalien lösen nur eine kleine Menge davon auf. Sie röthet schwach Lakmus etc. Ob sich diese Krystalle zum Zimmtöl verhalten, wie das Benzoin zum Bittermandelöl, ist nicht bekannt.

Ferneren Untersuchungen muss es überlassen bleiben, ob andere flüchtige Oele in demselben Verhältniss zum Bittermandelöl stehen, wie das Zimmtöl. Die Erfahrung, dass Anis- und Fenchelöl, mit Salpetersäure behandelt, Benzoesäure bilden, spricht jedoch zu Gunsten dieser Meinung.

Zusammenstellung der Verbindungen, welche vom Amygdalin bis zum Zimmtöl abgehandelt worden sind.

Nach der Benzidtheorie.

Benzid	$C_{12}\ H_{10}$.
Benzoyl?	$C_{12}\ H_{10} + O_2$.
Stickstoffbenzid	$C_{12}\ H_{10} + N_2$.
Nitrobenzid	$C_{12}\ H_{10} + N_2\ O_4$.
Sulfobenzid	$C_{12}\ H_{10} + S\ O_2$.
Benzidschwefelsäure . . .	$C_{12}\ H_{10} + S_2\ O_5$.
Benzon	$C_{12}\ H_{10} + C\ O$.
Benzoesäure	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ O_3$.
Chlorbenzoyl	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ (O_2\ Chl_2)$.
Brombenzoyl	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ (O_2\ Br_2)$.
Iodbenzoyl	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ (O_2\ Id_2)$.
Schwefelbenzoyl	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ (O_2\ S)$.
Cyanbenzoyl	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ (O_2\ Cy_2)$.
Benzoeschwefelsäure . . .	$C_{12}\ H_{10} + C_2\ O_3 + S\ O_3$.
Benzamid	$C_{12}\ H_{10} + N_2\ C_2\ H_4\ O_2$.
Bibenzamid	$C_{12}\ H_{10} + N_2\ C_2\ H_2\ O + C_{14}\ H_{10}\ O_3$.

Benzin		$C_{12} H_{12}$.
Hydrobenzamid	1½	$(C_{12} H_{12}) + N_2 C_3$.
Bittermandelöl		$C_{12} H_{12} + C_2 O_2$.
Benzoin		$C_{12} H_{12} + C_2 O_2$.
Zimmtöl		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + C_6 H_{10}$.
Zimmtsäure		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_3) + C_4 H_2$.
Bittermandelölschwefelsäure		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + S O_3$. ?
Benzoesaures Bittermandelöl		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + C_{14} H_{10} O_3$.
Mandelsäure		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + C_2 H_2 O_3$.
Urinsäure		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + C_2H_2O_3 + N_2C_2H_2$.
Amygdalinsäure		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + C_2H_2O_3 + C_{10}H_{27}O_{17}$.
Amygdalin		$(C_{12} H_{12} + C_2 O_2) + N_2C_2H_2 + C_{10}H_{28}O_{18}$.
Chlorbenzin		$(C_2 H_2 + Chl_2$.
Brombenzin		$C_2 H_2 + Br_2$.
Chlorbenzid		$C_2 H + Chl$.
Brombenzid		$C_2 H + Br$.

Nach der Benzoyltheorie.

Benzoyl ?		$C_{14} H_{10} O_2$.
Benzoesäure		$C_{14} H_{10} O_2 + O$.
Bittermandelöl		$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$.
Benzoin		$C_{14} H_{10} O_2 + H_2$.
Chlorbenzoyl		$C_{14} H_{10} O_2 + Chl_2$.
Brombenzoyl		$C_{14} H_{10} O_2 + Br_2$.
Iodbenzoyl		$C_{14} H_{10} O_2 + Id_2$.
Schwefelbenzoyl		$C_{14} H_{10} O_2 + S$.
Cyanbenzoyl		$C_{14} H_{10} O_2 + Cy_2$.
Bibenzamid		$C_{14} H_{10} O_2 + N H_2$.
Benzamid		$C_{14} H_{10} O_2 + N_2 H_4$.
Hydrobenzamid	1½	$(C_{14} H_{10}) + H_3 + N$.
Zimmtöl		$C_{14} H_{10} O_2 + C_6 H_{12}$.
Zimmtsäure		$(C_{14} H_{10} O_2 + O) + C_4 H_4$.
Benzoeschwefelsäure . . .		$(C_{14} H_{10} O_2 + O) + S O_3$.
Bittermandelölschwefelsäure		$(C_{14} H_{10} O_2 + H_2) + S O_3$. ?
Benzoesaures Bittermandelöl		$(C_{14} H_{10} O_2 + H_2) + C_{14} H_{10} O_3$.
Mandelsäure		$(C_{14} H_{10} O_2 + H_2) + C_2 H_2 O_3$.
Urinsäure		$(C_{14}H_{10}O_2 + H_2) + C_2H_2O_3 + N_2C_2H_2$.
Amygdalinsäure . . .	2	$(C_{14}H_{10}O_2 + H_2) + C_2H_2O_3 + C_{10}H_{27}O_{17}$.
Amygdalin	2	$(C_{14}H_{10}O_2 + H_2) + N_2C_2H_2 + C_{10}H_{28}O_{18}$.

Benzid	$C_{14} H_{10} O_2 - C_2 O_2 = C_{12} H_{10}$.
Benzon	$C_{14} H_{10} O_2 - C O = C_{13} H_{10} O$.
Benzin	$(C_{14} H_{10} O_2) + H_2 - C_2 O_2 = C_{12} H_{12}$.

Nelkensäure.

Gewürznelkensäure.

Wasserfrei? $C_{24}\,H_{30}\,O_5$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 202,12. $O = 100$. 2521,62.
100 Theile C 72,75. H 7,44. O 19,93.

1 At.	Bittermandelöl	.	$C_{14}\,H_{12}\,O_2$
+ 1 »	Baldriansäure	. .	$C_{10}\,H_{18}\,O_3$
= 1 »	Nelkensäure?	. .	$C_{24}\,H_{30}\,O_5$.

Die Nelkensäure wurde von *Ettling* (Annal. der Pharm. IX. 87. Pogg. Ann. XXXI. 526.) analysirt. Er fand, dass die Zusammensetzung der öligen Säure und der in dem Bleisalze dieselbe sei. Nach *Dumas* soll die Nelkensäure aus $C_{20}\,H_{26}\,O_5$ bestehen. (Pogg. Ann. XXIX. 85.)

Vorkommen. Das aus den Gewürznelken (den noch unentwickelten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) durch Auspressen dargestellte flüchtige Oel ist nach den Untersuchungen von *Ettling* eine Verbindung von Nelkensäure mit einem nicht sauren, aus $C_{10}\,H_{16}$ bestehenden Oele.

Bildung. Künstlich konnte die Nelkensäure nicht dargestellt werden.

Darstellung. Nelkenöl wird mit einer Auflösung von Kali destillirt, wobei das nicht saure Oel überdestillirt, während die Nelkensäure mit dem Kali verbunden bleibt. Der Rückstand in der Retorte wird mit Phosphorsäure einer Destillation unterworfen; es destillirt ein farbloses, klares Oel über, welches die Nelkensäure darstellt.

Eigenschaften. Die Nelkensäure erscheint als ein farbloses Oel, besitzt einen starken Geruch nach Gewürznelken und einen brennend scharfen Geschmack. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,079, und ihr Kochpunkt liegt bei 243°. In Wasser ist sie wenig löslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Bei — 18 bis — 20° wird sie noch nicht fest.

Zersetzungen. 1) Die Nelkensäure wird durch Salpetersäure roth gefärbt. Beim Erhitzen des Gemisches entsteht Kleesäure.

2) Chlor wird von der Nelkensäure unter bedeutender Wärmeentwicklung und unter Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Es bildet sich dabei eine harzähnliche, nicht in Wasser und Alkalien lösliche Masse, in welcher durch Glühen mit Kali Chlor nachgewiesen werden kann.

3) Schwefelsäure zersetzt die Nelkensäure und scheidet ein purpurfarbenes, in Alkohol lösliches Harz ab.

Nelkensaure Salze.

Die Nelkensäure bildet mit den Salzbasen zum Theil in Wasser lösliche, krystallisirbare, saure, neutrale und basische Salze, so mit Baryt, Natron und Kali. Diese Salze zeigen eine alkalische Reaction und können direct dargestellt werden. Das basische Bleisalz besteht aus 3 At. Bleioxyd und 1 At. Nelkensäure. Wird trocknes Ammoniakgas über die Säure geleitet, so verbindet es sich mit derselben unter Erwärmung. Eine vollkommne Sättigung ist aber kaum möglich. Beim Erwärmen verliert die Verbindung etwas Ammoniak unter Bildung von saurem nelkensauren Ammoniak.

Caryophyllin.

$C_{20} H_{32} O_2$.

100 Theile C 79,27. H 10,36. O 10,37.

Von *Dumas* analysirt (Pogg. Ann. XXIX. 85.). Nach *Henry* und *Plisson* besteht diese Substanz aus C 81,92, H 12,85, O 5,43, was beiläufig der Formel $C_{18} H_{36}$ O entsprechen würde.

Das Caryophyllin setzt sich nach langer Zeit aus der Nelkensäure ab. Derselbe Stoff scheint auch durch Weingeist aus den Gewürznelken ausgezogen werden zu können. Diese Substanz schmilzt nur bei sehr hoher Temperatur, und wird bei der Schmelzung zum Theil zersetzt. Im reinen Zustande ist das Caryophyllin vollkommen weiss. Wird die Zusammensetzung des Caryophyllins mit der Zusammensetzung der Nelkensäure verglichen, so ergiebt sich, dass die Formel der erstern weder mit der von *Dumas* noch von *Ettling* über die letztere in Uebereinstimmung gebracht werden kann. Das Caryophyllin besitzt 6 At. Wasser mehr und 3 At. Sauerstoff weniger als die Nelkensäure nach der *Dumas*'schen Analyse.

Nelkencampher.

Eugenin.

$C_{20} H_{24} O_4$.

100 Theile C 73,55. H 7,21. O 19,24.

Von *Dumas* analysirt (Pogg. Ann. XXIX. 89.). Nach seiner Analyse enthalten 100 Theile C 72,25, H 7,64, O 20,11.

Der Nelkencampher setzt sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus dem über Gewürznelken destillirten Wasser ab. Er färbt sich nach einiger Zeit an der Luft gelb, besitzt einen schwachen Geruch des Nelkenöls, aber keinen Geschmack, und ist in allen Verhältnissen in Aether und Alkohol löslich. Dieser Körper wird von der Salpetersäure, wie die Nelkensäure, blutroth gefärbt.

Der Nelkencampher unterscheidet sich von der Nelkensäure nach der Analyse von *Dumas* nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. Wäre die Nelkensäure ein Hydrat, so würde der Nelkencampher und die wasserfreie Nelkensäure gleiche Zusammensetzung haben. Es ist möglich, dass sich der Nelkencampher zur Nelkensäure verhält, wie das Benzoin zum Bittermandelöl.

Spiräasäure. *)

Vorkommen. In den Blüthen der Spiraea ulmaria.

Bildung. Künstlich konnte die Spiräasäure nicht dargestellt werden.

Darstellung. Die getrockneten Blumen der Spiraea ulmaria werden so lange mit Wasser destillirt, bis das Uebergegangene mit Kali keine gelbe Farbe mehr annnimmt. Das erhaltene Destillat besteht aus einer wässrigen Auflösung der Spiräasäure und aus einem nicht sauren Oele. Das Destillat wird mit Kali gesättigt und dann zur Trockne abgedampft, wodurch Wasser und flüchtiges Oel verflüchtigt werden. Der trockne Rückstand wird mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure destillirt; es destilliren zwei Flüssigkeiten über, von denen die schwere die Spiräasäure, die andere leichtere eine concentrirte Auflösung derselben in Wasser darstellt. Die Spiräasäure wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Sie hält eine nicht unbedeutende Menge Wasser zurück, von der sie durch Stehen über Chlorcalcium oder durch mehrmalige Destillation befreit werden kann.

Eigenschaften. Die reine Spiräasäure erscheint in Gestalt eines fast farblosen Oels, und besitzt den Geruch der Blüthen in einem ausgezeichneten Grade. Sie schmeckt scharf brennend, aber nicht sauer, und hinterlässt auf der Zunge einen weissen Fleck. Lakmuspapier wird von den Dämpfen der Spiräasäure gebleicht. In Wasser ist die Säure schwierig löslich; die wässrige Lösung röthet im Anfang Lakmustinctur, entfärbt sie aber allmählig fast gänzlich. Mit Weingeist und Aether kann sie in allen Verhältnissen gemischt werden. Bei einer Temperatur von — 20° wird sie fest. Ihr Siedpunkt liegt bei 85°. Sie lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

Zersetzungen. 1) Die Spiräasäure wird weder von feuchtem noch trocknem Sauerstoffgase verändert.

*) Ich werde über die Zusammensetzung der Spiräasäure die Resultate neuerer Untersuchungen, die noch nicht beendigt werden konnten, später mittheilen.

2) Wird die Säure durch eine glühende Röhre geleitet, so wird sie vollständig zersetzt.

3) Nicht zu concentrirte Salpetersäure zersetzt die Spiräasäure. Es entsteht eine neue Säure, welche Spiroylsäure genannt worden ist.

Rauchende Salpetersäure zersetzt die Spiräasäure mit grosser Heftigkeit. Es entsteht eine gelbe dickflüssige Masse, welche erst nach einigen Tagen erstarrt. Diese Substanz besitzt einen ausgezeichnet bittern Geschmack, färbt Speichel, Haut etc. bleibend gelb, ist schmelzbar und destillirbar, und besitzt in einem auffallenden Grad den Geruch nach frischer Butter. Auch diese Substanz scheint eine eigenthümliche Säure zu sein. Zugleich entsteht Kleesäure.

4) Chlorgas langsam über die Spiräasäure geleitet, verwandelt dieselbe, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, in eine blendend weisse krystallinische Substanz — Chlorspiroylsäure.

5) Brom verhält sich wie das Chlor.

6) Kalium mit Spiräasäure erwärmt, bildet unter Entwicklung von Wasserstoffgas spiräasaures Kali.

Spiräasaure Salze.

Die Spiräasäure bildet mit den Salzbasen die spiräasauren Salze. Diese sind in Wasser theils schwer, theils unlöslich. Die Salze besitzen fast alle eine gelbe Farbe, welche sie auch andern Gegenständen mittheilen. Bei Zutritt der Luft werden sie leicht zersetzt, entwickeln dabei einen Rosen-ähnlichen Geruch und hinterlassen kohlensaure Verbindungen.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser fast unlöslich. Es ist geschmacklos und besitzt einen angenehm ammoniakalischen Geruch. Aus der kochenden weingeistigen Auflösung krystallisirt es beim Erkalten heraus. Die Krystalle schmelzen bei 115° und sublimiren vollständig. Im feuchten Zustand wird es, selbst in verschlossnen Gefässen, zersetzt. Das Kali und das Natronsalz krystallisiren in kleinen gelben Krystallen. Mit den alkalischen Erden bildet die Säure gelbe, sehr schwer lösliche Verbindungen. Die Metallsalze sind im Allgemeinen unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung gefällt. Einige, wie z. B. das Kupfersalz, können auch durch Schütteln des Oxyds mit der wässrigen Auflösung des Oels erhalten werden. Eisenoxydsalze werden von der Spiräasäure kirschroth gefärbt.

Spiroylsäure.

Zusammensetzung und Atom-Gewicht werden später angegeben werden.

Bildung und *Darstellung*. Wird die Spiräasäure mit nicht zu

concentrirter Salpetersäure bei mässiger Erwärmung behandelt, so verwandelt sich das Oel, unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe, in eine feste krystallinische Masse. Diese ist die Spiroylsäure.

Eigenschaften. Die Spiroylsäure besitzt eine schwach gelbe Farbe, und ist beinahe geruchlos; der Geschmack ist anfangs nicht auffallend, hinterher aber bemerkt man heftiges Kratzen im Schlunde und einen starken Reiz zum Husten. Sie besitzt grosse Neigung zu krystallisiren, besonders wenn sie aus dem geschmolzenen Zustand wieder in den festen übergeht. In verschlossenen Gefässen kann sie, vorsichtig erhitzt, sublimirt werden. Wird die geschmolzene Säure der feuchten Luft ausgesetzt, so zieht sie Feuchtigkeit an, und erlangt dadurch eine tief gelbe Farbe. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich; in Wasser aber nur in geringer Menge. Die Lösungen färben Haut und Nägel bleibend gelb. Lakmuspapier wird nicht geröthet. Wird die weingeistige Lösung der Säure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bleibt dieselbe in zarten durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe zurück.

Verbindungen. Die reinen Alkalien verbinden sich sehr leicht mit der Spiroylsäure zu gelben Verbindungen, welche durch Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen gelben Krystallen erhalten werden. Wird eine ätherische Lösung der Säure mit aufgelöstem Kali geschüttelt, so wird augenblicklich die Säure dem Aether entzogen. Wird Ammoniak mit Spiroylsäure gesättigt, so entsteht eine dunkel blutrothe Lösung. Wird diese zur Trockne verdunstet, so bleibt ein gelber Rückstand von spiroylsaurem Ammoniak.

Die wässrige Lösung des spiroylsauren Natrons giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Anderthalb Chloreisen wird kirschroth gefärbt, aber nicht gefällt. Die spiroylsauren Salze verpuffen, daher es möglich wäre, dass sie etwas Salpetersäure enthielten.

Chlorspiroylsäure.

$C_{12} H_{12} O_4 Chl_2$. (?)

Bildung und *Darstellung.* Die Chlorspiroylsäure entsteht, wenn Chlorgas langsam über Spiräasäure geleitet wird. So wie Chlor mit der Säure zusammen kommt, beginnt sogleich die Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure; geht die Entwicklung des Chlors nicht rasch, so findet nur eine unbedeutende Wärme-Entwicklung statt. Findet keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure mehr statt, so ist die Spiräasäure vollständig in eine weisse, deutlich krystallisirte Masse umgewandelt. Ist die Chlorspiroylsäure gebildet, so wird sie bei der gelindesten Wärme sublimirt.

Eigenschaften. Die sublimirte Chlorspiroylsäure erscheint in weissen glänzenden Krystallen, welche viel Aehnlichkeit mit der sublimirten Benzoesäure haben. Es besitzt einen eigenthümlichen, etwas aromatischen Geruch, der viele Aehnlichkeit mit dem Geruch verdünnter Blausäure hat. In Wasser ist sie ganz unlöslich. Wird sie mit Wasser gekocht, so wird sie vollständig verflüchtigt. In Aether und Weingeist ist die Chlorspiroylsäure leicht löslich. Sie ist entzündlich und brennt mit einer grünlich russenden Flamme.

Zersetzungen. 1) Die Chlorspiroylsäure wird weder von feuchter noch trockner Luft verändert.

2) Wird Kalium mit Chlorspiroylsäure bei ganz gelinder Wärme zusammengeschmolzen, so erfolgt plötzlich eine heftige Feuerentwicklung. Dabei wird ein Theil Chlorspiroyl zersetzt, es entsteht Chlorkalium und Kali, welches mit einem andern Theil unzersetzten Chlorspiroyl sich verbindet.

Chlorspiroylsaure Salze.

Die chlorspiroylsauren Salze besitzen grösstentheils eine gelbe Farbe. Mit den Alkalien giebt die Chlorspiroylsäure schwer lösliche Verbindungen. Das Kalisalz krystallisirt in kleinen gelben Krystallen. Werden diese Krystalle in einem Platintiegel geglüht, so tritt bei einer Temperatur, bei welcher der Tiegel noch lange nicht geglüht, eine Feuererscheinung ein; dabei entsteht Chlorkalium. Eine weingeistige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grüngelben, und mit Bleioxydsalzen einen gelben Niederschlag. Eisenoxydsalze werden schwarzblau gefärbt. Aus den chlorspiroylsauren Salzen wird die Chlorspiroylsäure durch stärkere Säuren wieder unverändert ausgeschieden.

Bromspiroylsäure.

$C_{12}\ H_{12}\ O_4\ Br_2$. (?)

Bildung und *Darstellung.* Am einfachsten erhält man die Bromspiroylsäure, wenn Spiräasäure in einem Becherglas mit Brom übergossen wird. Es beginnt sogleich die Entwicklung der Bromwasserstoffsäure; die Mischung erwärmt sich merklich und gesteht zuletzt zu einer festen, grauweissen, krystallinischen Masse. Auch durch Schütteln der wässrigen Lösung der Spiräasäure mit Bromwasser entsteht sogleich Bromspiroylsäure, welche zu Boden fällt. Um es vollkommen zu reinigen, wird die Säure in verdünntem Kali gelöst und durch Salzsäure wieder ausgeschieden, getrocknet und geschmolzen.

Eigenschaften. Die Bromspiroylsäure kommt in ihren Eigenschaften ganz mit der Chlorspiroylsäure überein. Sie ist in Wasser

ganz unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Weingeist und Aether. Aus der weingeistigen Lösung kann sie in Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt bei hoher Temperatur und ist vollkommen sublimirbar. Wird die Säure mit Wasser gekocht, so entweicht sie unzersetzt.

Auch zu den Salzbasen verhält sich die Bromspiroylsäure ganz wie die Chlorspiroylsäure; nur sind die alkalischen Salze noch schwerer löslich.

Betrachtungen über die Spiräa-, Chlorspiroyl- und Bromspiroylsäure.

Wird das Hydrat der Spiräasäure als eine Wasserstoffverbindung betrachtet, so würden Chlorspiroyl- und Bromspiroylsäure die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen nach den jedoch sehr zweifelhaft gewordenen Formeln darstellen, und die spiräasauren Salze könnten demnach als Verbindungen des Radicals der Spiräasäure (Spiroyl) mit den Metallen angesehen werden. Durch die Entdeckung der Brombenzoesäure (S. 197) ist dargethan worden, dass Sauerstoffsäuren vorkommen können, in welchen Chlor enthalten ist. So lange also nicht mehr analoge Fälle bekannt sind, durch welche die Ansicht von ternären elektronegativen Radicalen unterstützt wird, ist es allen bekannten Erscheinungen entsprechender, die Spiräasäure als eine Sauerstoffsäure zu betrachten, und anzunehmen, in der Chlor- und Bromspiroylsäure sei 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Brom und Chlor vertreten (S. 198). Die Chlorspiroylsäure wäre dem gleich einer Sauerstoffsäure mit 5 At. Sauerstoff. Um jedoch mit Bestimmtheit über die Zusammensetzung der Chlorspiroylsäure und ihrer Salze und über ihre Entstehung aus der Spiräasäure entscheiden zu können, sind noch weitere Untersuchungen nöthig, die in kurzer Zeit geliefert werden sollen. Ich kann jetzt schon mit Gewissheit angeben, dass durch dieselbe die aufgestellten theoretischen Ansichten eine ganz andere Gestalt gewinnen werden.

Asparaginsäure. *)

Wasserfrei, in den neutralen Salzen, $N_2\,C_8\,H_{10}\,O_6$.
Krystallisirt $N_2\,C_8\,H_{10}\,O_6 + 2$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 130,04. $O = 100$. 1450,925.
100 Theile N 12,20. C 42,16. H 4,37. O 41,27.

Von *Liebig* analysirt (Pogg. Ann. XXXI. 222.). Nach *Pelouze*

*) Diese Säure sollte bei den Stickstoff-haltigen Säuren betrachtet werden. Ich glaube auch hinreichende Entschuldigung zu finden, wenn ich derselben hier ihren Platz einräume.

und *Boutron-Charlard* besteht die krystallisirte Säure aus $N_2 C_8 H_{14} O_7 = N_2 C_8 H_{12} O_6 + aq.$ Die krystallisirte Säure soll bei 120° kein Wasser verlieren, in Verbindung mit Salzbasen aber werde 1 At. Wasser abgeschieden. Die Säure wurde von *Plisson* entdeckt (Annal. de chim. et de phys. XXV. 175.).

Vorkommen. Im Asparagin.

Bildung. Ob die Asparaginsäure schon gebildet im Asparagin enthalten, ist nicht bestimmt bekannt, doch sehr wahrscheinlich.

Darstellung. Asparagin wird so lange mit Barythydrat gekocht, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr beobachtet wird; hierauf wird kochendheiss filtrirt und sogleich die Baryterde durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Aus der kochendheiss filtrirten Auflösung scheidet sich die Asparaginsäure in perlmutterglänzenden Krystallen aus.

Eigenschaften. Die Asparaginsäure ist geruch- und geschmacklos. Sie bedarf 128 Theile Wasser von 8,5° zur Auflösung; leichter löst sie sich in kochendem Wasser, schlägt sich aber beim Erkalten in Gestalt eines weissen Pulvers nieder. In wasserfreiem Alkohol ist sie unauflöslich und in wässrigem weniger als in reinem Wasser. Die wässrige Lösung röthet Lakmus. Auch in Salzsäure löslich.

Zersetzungen. 1) Die Asparaginsäure liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Produkte, und verbreitet auf glühenden Kohlen den Geruch nach verbrannten Federn.

2) Schwefelsäure löst die Säure auf, zersetzt sie aber unter Mithülfe der Wärme.

3) Salpetersäure zeigt selbst in der Hitze keine Wirkung.

Asparaginsaure Salze.

Die asparaginsauren neutralen Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich. Sie sollen einen Fleischbrühe-ähnlichen Geschmach besitzen, der bei den schweren Metallsalzen zugleich zusammenziehend ist. Das Kalisalz ist nicht krystallisationsfähig; dagegen krystallisirt das Natron- und Ammoniaksalz; das letztere jedoch nur sehr schwierig. Eine Auflösung des Kalisalzes fällt das basisch essigsaure Bleioxyd, das salpetersaure Quecksilberoxydul und das salpetersaure Silberoxyd.

Asparagin.

Althein.

Wasserfrei $N_2 C_4 H_8 O_3$.

Krystallisirt $N_2 C_4 H_8 O_3 + aq.$

100 Theile N 21,27. C 36,74. H 5,94. O 36,05.

Von *Liebig* analysirt. Nach *Pelouze* und *Boutron-Charlard*

besteht das Asparagin aus N_4 C_8 H_{16} O_5. Sie fanden in 100 Theile N 22,49, C 39,31, H 6,36, O 31,84 (Pogg. Annal. XXVIII. 188. XXXI. 222.). Von *Robiquet* in den Spargeln und von *Bacon* in der Eibischwurzel aufgefunden.

Vorkommen. In den jungen Spargeltrieben, in allen Kartoffelarten, in der Süssholz-, Beinwell- und Eibischwurzel. Nach *Wittstok* (Pogg. Annal. XX. 346.) ist das Asparagin nicht schon gebildet in der Eibischwurzel enthalten, sondern entsteht erst durch Einwirkung von Wasser. Er fand, dass, wenn die Wurzeln zuerst mit Weingeist behandelt werden, keine Spur von Asparagin erhalten werden könne. Dagegen fand er, dass der Weingeist Rohrzucker aufgelöst habe. Nach *Pelouze* und *Boutron* geben aber auch die mit Weingeist behandelten Wurzeln Asparagin.

Bildung. Konnte nicht künstlich erhalten werden.

Darstellung. Nach *Pelouze* und *Boutron* wird das Asparagin am leichtesten aus der Eibischwurzel auf folgende Weise gewonnen. Die Wurzeln werden geschält, in kleine Stücke geschnitten und mit kaltem Wasser übergossen. Nach 48 Stunden wird die Lösung abgeseiht, diese bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft und an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen. Die während dieser Zeit sich bildenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Nach *Wittstock* sollen die Wurzeln mit Wasser ausgezogen, der Auszug zur Extraktdicke abgedampft und dann in die saure Gährung versetzt werden. Dieses saure Extract wird sodann mit kochendem Weingeist behandelt. Aus der weingeistigen Lösung soll an einem kühlen Orte das Asparagin herauskrystallisiren. Ich konnte nach dieser Methode kein Asparagin erhalten.

Eigenschaften. Das Asparagin krystallisirt in rectangulären Octaeder und sechsseitigen Prismen; es ist farb- und geschmacklos. Sein spez. Gewicht ist bei 14° 1,519. Bei 13° bedarf es 58 Theile Wasser zur Auflösung; in heissem Wasser ist es in viel grösserer Menge löslich. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es unlöslich; in wasserhaltigem Weingeist aber löslicher als im Wasser. Bei 120° verliert das krystallisirte Asparagin 1 At. Wasser.

Zersetzungen. 1) Bei der Destillation liefert es ammoniakalische Produkte.

2) In schwacher Kalilauge ist es unverändert löslich und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden. Wird es aber mit starker Lauge behandelt, so entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von asparaginsaurem Kali.

3) Wird das Asparagin in Wasser gelöst und die Lösung

einem dreifachen Luftdrucke unterworfen, so verwandelt es sich in asparaginsaures Ammoniak.

4) Säuren scheiden Asparaginsäure aus, indem Ammoniaksalze gebildet werden.

Ueber die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure.

Da das Asparagin sowohl durch Alkalien als durch Säuren in Asparaginsäure und Ammoniak zerfällt, so sollte man glauben, das Asparagin selbst sei nichts anders als das Ammoniaksalz. Diese Ansicht wird auch durch die Analyse von *Liebig* unterstützt.

2 At. wasserfreies Asparagin . .	$N_4\ C_8\ H_{16}\ O_6$
zerfallen in:	
1 At. wasserfreie Asparaginsäure .	$N_2\ C_8\ H_{10}\ O_6$
1 » Ammoniak	$N_2\ \ H_6$
	$N_4\ C_8\ H_{16}\ O_6$.

Da sowohl 1 At. Asparaginsäure als 2 At. Asparagin 2 At. Wasser enthalten, so würden diese bei der Abscheidung der Asparaginsäure sich mit derselben verbinden. Jedoch fällt Asparagin im aufgelösten Zustande Metallsalze nicht, was mit dem asparaginsauren Ammoniak der Fall ist, und desshalb kann das Asparagin nicht als ein gewöhnliches Ammoniaksalz angesehen werden. Wir werden jedoch später eine Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Ammoniak kennen lernen, welche im aufgelösten Zustande sich auch nicht als gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak zu erkennen giebt, sondern sich erst nach einiger Zeit in das letztere umwandelt, und mit dieser Verbindung lässt sich das Asparagin sehr gut vergleichen. Es muss demnach angenommen werden, dass das Asparagin eine Verbindung von wasserfreier Asparaginsäure mit Ammoniak sei. Die 2 Atome Wasser, welche das krystallisirte Asparagin enthält, gehören daher nicht zu der Zusammensetzung des Asparagins.

Nach der Analyse von *Pelouze* und *Boutron* kann das Asparagin zu den Amiden gerechnet werden, und würde erst durch Aufnahme von Wasser in asparaginsaures Ammoniak zerfallen. Es könnte dann betrachtet werden als:

1 At. Asparaginoxyd	$N_2\ C_8\ H_{12}\ O_5$
+ 1 » Amid	$N_2\ \ H_4$
= 1 » Asparagin	$N_4\ C_8\ H_{16}\ O_5$
+ 1 » Wasser	$H_2\ O$
= 1 » asparaginsaures Ammoniak .	$N_4\ C_8\ H_{18}\ O_6$
— 1 » Ammoniak	$N_2\ \ H_6$
= 1 » Asparaginsäure	$N_2\ C_8\ H_{12}\ O_6$.

Vergleichung des Asparagins mit Amygdalin.

Das Asparagin lässt sich sehr gut mit dem Amygdalin vergleichen. Die Asparaginsäure würde dann der Amygdalinsäure entsprechen. Aus den Zersetzungsprodukten des Amygdalins und der Amygdalinsäure aber hat sich ergeben, dass sich diese Stoffe als zusammengesetzte Substanzen betrachten lassen. Die Idee liegt demnach sehr nahe, dass auch Asparagin und Asparaginsäure ähnlich zusammengesetzt sein können. Es muss daher ferneren Untersuchungen überlassen bleiben, ob z. B. das Asparagin durch Einfluss von indifferenten Pflanzenstoffen auf ähnliche Weise zerlegt werden kann, wie das Amygdalin durch Emulsin etc. Es könnte das Asparagin angesehen werden als:

? { 1 At.	Blausäure	$N_2 C_2 H_2$
{ 1 »	organische Substanz .	$C_2 H_6 O_3$
= 1 »	Asparagin	$N_2 C_4 H_8 O_3$

u. s. w.

Caffein.

Wasserfrei $N_2 C_4 H_5 O$.

Krystallisirt $N_2 C_4 H_5 O + \frac{1}{2}$ aq.

100 Theile N 28,83. C 49,79. H 5,08. O 16,30.

Von *Pfaff*, *Liebig* und *Wöhler* analysirt (Annal. der Pharm. I. 17.), von *Runge* entdeckt.

Vorkommen. Im Kaffee. Nach *Mulder* ist das Thein Caffein. S. Thein. (Pogg. Ann. XXXXIII. 183.)

Bildung. Nicht bekannt.

Darstellung. Roher Kaffee wird mit Wasser ausgekocht, das erhaltene Decoct zuerst mit Bleizuckerlösung ausgefällt, und dann mit Bleioxydhydrat so lange gekocht, bis eine neue hinzugefügte Quantität desselben nicht mehr gelbbraun gefällt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Krystallisation das Caffein gewonnen. Ist das Caffein gefärbt, so wird es mehrmals mit Bleioxydhydrat und Knochenkohle gekocht, und abermals krystallisirt.

Eigenschaften. Das Caffein erscheint im reinen Zustande als eine geruchlose, rein bitter schmeckende, lockere Masse, die aus biegsamen, seidenartig glänzenden Nadeln besteht, und bei 15° das spez. Gew. 1,23 besitzt. Es löst sich bei mittlerer Temperatur in 50 Theilen Wasser, reichlicher in siedendem; es ist auch leicht in Alkohol von 75 % löslich; aber unlöslich in absolutem Weingeist, Aether und Terpentinöl. Die wässrigen Lösungen reagiren weder alkalisch noch sauer, und werden nicht gefällt von Gallussäure, Gerbsäure, Kalk- und Barytwasser, Leimlösung, Brechweinstein und andern Metallsalzen. Von Kalilauge und besonders von

wässrigem Ammoniak wird es leichter als von Wasser gelöst. Essigsäure und Salpetersäure lösen es ebenfalls sehr leicht, und die letztere zeigt selbst beim Kochen keine zersetzende Wirkung. Auf einem glühenden Platinblech lässt es sich gänzlich und, wie es scheint, unzersetzt verflüchtigen. Mit Barytwasser gekocht, soll sich Ammoniak entwickeln (Pogg. Ann. XXVIII. 193.), was jedoch noch der Bestätigung bedarf.

Vergleichung des Caffeins mit Asparagin.

Nach der Analyse von *Pelouze* ist:

	½ At.	Asparagin .	$N_2\,C_4\,H_8\,O_2{}^1\!/_2$
—	1½ »	Wasser . .	$H_3\,O_1{}^1\!/_2$
=	1 »	Caffein . .	$N_2\,C_4\,H_5\,O.$

Es könnte demnach als asparaginsaures Ammoniak angesehen werden, aus welchem 2 At. Wasser ausgetreten sind, oder auch als eine Imidverbindung.

	½ At.	Asparaginsäure	$N\,C_4\,H_6\,O_3$
	½ »	Ammoniak	$N\,H_3$
=	½ »	asparaginsaures Ammoniak	$N_2\,C_4\,H_9\,O_3$
—	2 »	Wasser	$H_4\,O_2$
=	1 »	Caffein	$N_2\,C_4\,H_5\,O$
	1 »	Imid	$N\,H$
+	1 »	organische Substanz . . .	$N\,C_4\,H_4\,O$
=	1 »	Caffein	$N_2\,C_4\,H_5\,O$
+	2 »	Wasser	$H_4\,O_2$
=	½ »	asparaginsaures Ammoniak	$N_2\,C_4\,H_9\,O_3.$

Nach der Analyse von *Liebig* kann jedoch das Caffein mit dem Asparagin nicht in Uebereinstimmung gebracht werden, und desshalb darf auf die mitgetheilte Hypothese, so lange nicht über den Wasserstoffgehalt des Asparagins genauere Angaben vorliegen, nicht zu viel Werth gelegt werden. Nach *Liebig*'s Analysen könnte das Caffein als eine Verbindung von Aether mit einer Cyansäure betrachtet werden, welche halb so viel Sauerstoff enthält als die gewöhnliche Cyansäure. (S. Cyansäureäther.)

Die Untersuchung über das Verhalten des Caffeins zu den Alkalien wird über die Natur dieser Substanz nähere Auskunft geben. Auch wäre interessant, nachzuweisen, ob das Caffein gleich dem Amygdalin durch indifferente Pflanzenstoffe in verschiedene Substanzen zerlegt werden kann.

Aromatische Kaffeesäure. Gerbstoff-Kaffeesäure.

Von *Pfaff* analysirt (Schweigger's Journal LXII. 31.).

Vorkommen. Im Kaffee.

Darstellung. Die bei der Darstellung des Caffeins erhaltenen Bleiniederschläge werden mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke eingedampft und der Rückstand mit einer gleichen Menge Alkohol versetzt. In der alkoholischen Auflösung findet sich die Gerbstoff-Kaffeesäure gelöst, das Ungelöste enthält die aromatische Säure. Letztere wird in Wasser gelöst und durch Abdampfen rein erhalten.

Eigenschaften der aromatischen Kaffeesäure. (C 291, H 6,9, O 64.) Ein weisses, in Alkohol unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen den angenehmen Geruch des gebrannten Kaffees entwickelt. Die wässrige Lösung röthet Lakmus. Sie scheint blos lösliche Salze zu bilden.

Die Gerbstoff-Kaffeesäure erscheint als ein dunkelbraunes Extract von sehr saurem zusammenziehendem Geschmack, welches sich in allen Verhältnissen Wasser, aber weniger in absolutem Weingeist löst. Die wässrige, sehr verdünnte Lösung wird durch salpetersaures Eisenoxyd schön schmaragdgrün gefärbt. Von schwefelsaurem Eisenoxyd wird sie anfangs nicht verändert, dann grün gefärbt und zuletzt weiss gefällt. Kupferoxyd-Ammoniak giebt nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag. Chlorgold wird nach einiger Zeit metallisch gefällt. Kalkwasser giebt einen orangegelben und Barytwasser einen schwefelgelben Niederschlag. Kali und Natron färben die Lösung rothbraun, welche an der Luft grün wird. Sublimat und Brechweinstein werden nicht gefällt.

Säuren, welche aus: 1) Kohlenstoff und Stickstoff, 2) Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, 3) Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

C y a n. *)

N_2 C_2.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 26,44. $O = 100$. 329,912.

100 Theile N 54,06. C 45,94.

*) Das Cyan wird in allen chemischen Handbüchern, und mit vollem Rechte, bei den unorganischen Verbindungen abgehandelt. Wegen seiner vielfachen Beziehungen zu den nun abzu-

			Sp. Gew.
{1	Maass	Stickstoffgas .	0,9706
{2	»	Kohlengas . .	0,8320
= 1	»	Cyangas . . .	1,8026.

Von *Gay-Lussac* entdeckt und untersucht.

Vorkommen. In Verbindung mit Wasserstoff als Blausäure.

Bildung. Bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Materien, wie getrocknetes Blut, Horn, Klauen u. dgl., unter Mitwirkung von Alkalien durch hohe Temperatur entstehen Cyanmetalle.

Darstellung. Vollkommen trocknes Cyanquecksilber wird in einer kleinen Glasretorte erhitzt, wodurch es in metallisches Quecksilber und Cyangas zerlegt wird. Zugleich entsteht noch eine schwarze kohlige Masse — Paracyan.

Eigenschaften. Das Cyan ist bei gewöhnlichem Luftdruck ein gasförmiger Körper, von eigenthümlichem, die Augen stark reizendem Geruche. Wasser nimmt $4^1/_2$ Mal und Alkohol 23 Mal sein Volumen auf. Es ist brennbar und verbrennt mit einer röthlich blauen Flamme. Bei einem Drucke von $3^1/_2$—4 Atmosphären geht das Cyan in den flüssigen Zustand über. Das flüssige Cyan ist farblos und wird bei — 18° noch nicht fest. Sein spez. Gewicht ist ohngefähr 0,9.

Zersetzungen. 1) Die wässrige und weingeistige Auflösung des Cyans färben sich allmählig braun und setzen eine schwarze oder braunschwarze Materie ab. Nach *Pelouze* und *Richardson* entstehen aus:

11 At.	Cyan	$N_{22}\ C_{22}$
+ 18 »	Wasser	$H_{36}\ O_{18}$
		$N_{22}\ C_{22}\ H_{36}\ O_{18}$

folgende Produkte:

1 At.	Harnstoff	$N_4\ C_2\ H_8\ O_2$
3 »	Blausäure	$N_6\ C_6\ H_6$
4 »	Kohlensäure	$C_4\ O_8$
1 »	Ammoniak	$N_2\ H_6$
1 »	kleesaures Ammoniak .	$N_2\ C_2\ H_8\ O_4$
1 »	schwarze Substanz . .	$N_8\ C_8\ H_8\ O_4$
		$N_{22}\ C_{22}\ H_{36}\ O_{18}$.

(Comptes rendus hebd. 1838. S. 189.)

handelnden Stickstoff-haltigen Säuren muss es auch hier eine Stelle finden. Alle rein unorganische Verhältnisse bleiben jedoch von seiner Betrachtung ausgeschlossen.

2) Durch den elektrischen Funken wird es allmählig zersetzt, unter Absatz von Kohle und ohne Volumenveränderung.

3) Ueber weissglühendes Eisen geleitet, wird es zersetzt, es wird Stickstoff frei und Kohle abgeschieden.

Verbindungen des Cyans.

1) Mit Wasserstoff zu Blausäure.
2) Mit Sauerstoff zu Cyansäure, Cyanursäure etc.
3) Mit Chlor zu Chlorcyan.
4) Mit Brom zu Bromcyan.
5) Mit Iod zu Iodcyan.
6) Mit Schwefel zu Schwefelcyan.
7) Mit den Metallen zu Cyanmetallen.

Cyanwasserstoff.

Blausäure.

$N_2\ C_2\ H_2 = Cy_1 + H_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 27,26. $O = 100$. 342,40.
100 Theile N 51,85. C 44,45. H 3,70.

		Sp. Gew.
1 Maass	Cyangas	1,8026
1 »	Wasserstoffgas . .	0,0688
= 2 »	Cyanwasserstoff .	1,8714.

$$1 \text{ Maass Cyanwasserstoff} = \frac{1{,}8714}{2} = 0{,}9357.$$

Vorkommen. Viele Pflanzenstoffe, wie die Kerne von Steinfrüchten, die Blüthen von Pfirsich und Schlehdorn, die Blätter von Kirschlorbeer, die Rinde von Prunus padus, geben, mit Wasser destillirt, Blausäure. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in all diesen Pflanzenstoffen die Blausäure nicht schon fertig gebildet ist, sondern erst durch Einwirkung von Wasser aus eigenthümlichen Verbindungen gebildet werde, auf ähnliche Weise, wie aus dem Amygdalin (S. 183).

Bildung. 1) Bei der Zersetzung mehrerer organischen Stoffe durch Salpetersäure entsteht Blausäure. 2) Bei der Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks (S. 23).

Darstellung. Cyankalium wird in einer Gasentwicklungsflasche, welche in warmes Wasser gestellt wird, nach und nach mit kleinen Quantitäten Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das sich entwickelnde Blausäuregas wird durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet, und in einer kalt gehaltenen Flasche verdichtet.

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustand erscheint der Cyanwasserstoff als eine farblose, sehr dünnflüssige, flüchtige Flüssigkeit. Sie besitzt einen starken, anfangs kühlenden, dann brennenden Geschmack nach bittern Mandeln. Der Geruch erinnert im concentrirten Zustande an Schwefelwasserstoff, im verdünnten aber an bittere Mandeln. Das spez. Gewicht des Cyanwasserstoff ist bei + 7° 0,7058 und bei 18° 0,6969. Der Kochpunkt liegt bei 26,5°; die Säure verwandelt sich dann in ein farbloses Gas. Sie ist eine der giftigsten chemischen Verbindungen, und besonders wegen ihrer Flüchtigkeit höchst gefährlich. In Wasser und Weingeist löslich.

Zersetzungen. 1) Die Blausäure wird selbst in verschlossenen Gefässen in bald kürzerer bald längerer Zeit vollständig zersetzt, und dabei eine schwarzbraune Masse abgeschieden, welche Azulmsäure genannt worden ist. Ausserdem entsteht blausaures Ammoniak, und bei Vorhandensein von Wasser ameisensaures Ammoniak (S. 20).

2) Wird Cyanwasserstoff durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so zerfällt er in gleiche Maasse Cyangas, Wasserstoffgas und in wenig Stickstoffgas.

3) Chlorgas zersetzt die Blausäure unter Bildung von Para-Chlorcyan und Chlorwasserstoff.

1 At.	Cyanwasserstoff . .	$Cy\ H_2$
2 »	Chlor	Chl_4
		$Cy\ H_2\ Chl_4$

bilden:

1 At.	Para-Chlorcyan . .	$Cy \quad Chl_2$
1 »	Chlorwasserstoff . .	$H_2\ Chl_2$
		$Cy\ H_2\ Chl_4$.

4) Brom wirkt wie Chlor.

5) Kalium entwickelt in wasserfreier Blausäure Wasserstoffgas unter Bildung von Cyankalium.

6) Die Blausäure bildet mit den basischen Metalloxyden Wasser und Cyanmetalle.

Azulmsäure.

$N_4\ C_3\ H_2 + 2\ aq.$

Die angegebene Formel hat *Johnston* gegeben (Ann. der Pharm. XXII. 280.). Nach *Boullay* ist die Azulmsäure $N_4\ C_5\ H_2$ (Pogg. Ann. XX. 10.).

Bildung. Bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure und der Auflösung des Cyans in Weingeist entsteht Azulmsäure.

Darstellung. Der braune Absatz, welcher sich bei den genannten freiwilligen Zersetzungen bildet, wird in Kali gelöst, und durch eine Säure die reine Azulmsäure niedergeschlagen.

Eigenschaften. Die Azulmsäure besitzt eine braune Farbe und ist sowohl in Wasser als Weingeist unlöslich.

Zersetzungen. 1) Wird die Azulmsäure einer hohen Temperatur ausgesetzt, so entwickelt sich kohlensaures Ammoniak, und in der Retorte bleibt Paracyan.

1 At. Azulmsäure $N_4\,C_3\,H_6\,O_2$

zerfallen in:

1 At. Paracyan $N_2\,C_2$

1 » kohlensaures Ammoniak . . $N_2\,C\,H_6\,O_2$

$N_4\,C_3\,H_6\,O_2$.

2) Salpetersäure löst die Azulmsäure mit gelber Farbe auf. Wasser schlägt ein gelbes Pulver nieder, welches nach *Johnston* Paracyansäure $N_8\,C_8\,O$ ist. Welche Produkte noch ausserdem gebildet werden, ist nicht untersucht.

Verbindungen. Alkalien lösen die Azulmsäure sehr leicht auf, die Auflösungen besitzen eine dunkle Farbe. Säuren fällen die Azulmsäure mit braunrother Farbe. Metallsalze bringen gleichfalls braune Niederschläge hervor.

Paracyan.

$N_2\,C_2$.

Von *Johnston* analysirt (Annal. der Pharmaz. XXII. 280.).

Bildung. 1) Bei der Zersetzung von Cyanquecksilber. 2) Beim Erhitzen von Azulmsäure.

Schwarzes Pulver, von gleicher Zusammensetzung wie Cyan. Es ist in concentrirter Schwefelsäure löslich, und diese Auflösung scheint eine krystallinische Verbindung mit Quecksilberoxyd zu bilden.

Paracyansäure.

$N_8\,C_8\,O$.

Von *Johnston* analysirt (Annal. der Pharmaz. XXII. 280.).

Wie angegeben, bildet sich Paracyansäure durch Auflösen von Azulmsäure in Salpetersäure. Wie aus der letztern die erstere gebildet wird, lässt sich, im Falle überhaupt die angeführten Analysen richtig sind, nur dann begreifen, wenn die Produkte, welche jedenfalls noch entstehen müssen, bekannt sind. Die paracyansauren Salze geben in der Hitze Kohlensäure und Cyangas, und hinterlassen einen braunen Rückstand. Die Paracyansäure bildet neutrale und saure Salze; das Silbersalz ist ein neutrales, das Quecksilberoxydsalz ein basisches.

Cyansäure.

In Verbindung mit Salzbasen $N_2 C_2 O = Cy + O$.
Für sich nicht bekannt.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 34,44. $O = 100$. 429,911.
100 Theile N 41,17. C 35,30. O 23,53.

Von *Vauquelin* zuerst bemerkt (Ann. de chim. et de phys. IX. 113. XXII. 132.). Von *Wöhler* bestimmt erkannt und untersucht (Gilbert's Ann. LXXI. 95.).

Bildung. Die Cyansäure entsteht 1) bei der Einwirkung des Cyans auf in Wasser gelöste Alkalien, zugleich entstehen Cyanmetalle; 2) das gleiche erfolgt, wenn über glühendes kohlensaures Kali Cyan geleitet wird; 3) beim Glühen von salpetersaurem Kali, oder von Braunstein, oder braunem Bleioxyd mit Cyankalium. *Wöhler.*

Darstellung des cyansauren Kalis. Gleiche Theile ausgetrocknetes einfach Cyaneisenkalium und Braunstein werden aufs Innigste gemengt und bis zum schwachen Glühen erhitzt. Starkes Glühen muss vermieden werden. Die geschmolzene Masse wird zerstossen und mit kochendem Weingeist ausgelaugt. Beim Erkalten krystallisirt das cyansaure Kali in Krystallblättchen heraus.

Versucht man die Cyansäure durch eine stärkere Säure aus ihren Verbindungen auszuscheiden, oder erhitzt man cyansaures Silberoxyd, so wird im Anfang ein stechendes Gas bemerkt, wasserfreie Cyansäure, welche aber sogleich zersetzt wird.

Zersetzungen. 1) Wird Cyansäure aus ihren Verbindungen durch eine starke wasserhaltige Säure abgeschieden, oder wird wasserfreie Cyansäure in Wasser geleitet, so findet sogleich wechselseitige Zersetzung statt, indem doppelt kohlensaures Ammoniak gebildet wird; ist zugleich eine stärkere Säure zugegen, so entweicht die Kohlensäure unter Brausen. Ist Cyansäure im Ueberschuss vorhanden, so entsteht nebenbei auch cyansaures Ammoniak, welches sich dann in Harnstoff umwandelt.

1 At. Cyansäure	. .	$N_2 C_2 \quad O$
3 » Wasser	. . .	$H_6 O_3$
		$N_2 C_2 H_6 O_4$

bilden:

1 At. Ammoniak	. .	$N_2 \quad H_6$
2 » Kohlensäure	.	$C_2 \quad O_4$
		$N_2 C_2 H_6 O_4$.

Wird cyansaures Kali in Wasser gelöst, so zerlegt es sich in Ammoniak und in saures kohlensaures Kali.

2) Wird cyansaures Kali in Wasser gelöst und die Auflösung sogleich mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so fällt cyansaures Silberoxyd zu Boden. Wird dieser Niederschlag mit einer Auflösung von Salmiak übergossen, so bildet sich Chlorsilber und eine Auflösung von cyansaurem Ammoniak. Wird diese Auflösung abgedampft, so werden Krystalle von Harnstoff erhalten. *Wöhler.*

1 At.		1 At. Ammoniak . .	$N_2 \quad H_6$
cyansaures	=	1 » Cyansäure . . .	$N_2 C_2 \quad O$
Ammoniak		1 » Wasser . . .	$H_2 O$
	=	1 » Harnstoff . . .	$N_4 C_2 H_8 O_2$.

Harnstoff wird gleichfalls gebildet, wenn cyansaures Bleioxyd einige Zeit mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht und die entstandene Auflösung abgedampft wird.

Harnstoff.

$N_4 C_2 H_8 O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 60,62. $O = 100$. 756,86.

100 Theile N 46,73. C 20,02. H 6,71. O 26,54.

Von *Wöhler* untersucht (Pogg. Ann. XII. 253. *Dumas*, XIX. 487. *Wöhler* und *Liebig*, XX. 375.).

Vorkommen. Macht den Hauptbestandtheil des Harns aus.

Bildung. 1) Cyansaures Ammoniak verwandelt sich, wie angegeben, in Harnstoff. 2) Bei der Zersetzung einer wässrigen Auflösung von Cyan. 3) Bei der Sublimation der Harnsäure. (*Wöhler.* Pogg. Ann. XV. 529. 626.)

Darstellung. 1) *Aus cyansaurem Ammoniak.* (s. ob. cyansaures Ammoniak).

2) *Aus dem Harn.* Harn wird auf dem Wasserbade so weit als möglich abgedampft, und der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol behandelt, bis derselbe nichts mehr auflöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Auflösung durch Kochen mit thierischer Kohle entfärbt, und die filtrirte Flüssigkeit so lange mit einer kochend heissen Lösung von Kleesäure, jedoch mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 80° steigt, versetzt, als noch ein Niederschlag von kleesaurem Harnstoff entsteht. Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf in kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, kochend heiss filtrirt, und durch Erkalten vollkommen reiner kleesaurer Harnstoff gewonnen. Dieser wird abermals in kochendem Wasser gelöst, und die Kleesäure durch Vermischen mit kohlensaurem Kalk gefällt. Der Harnstoff bleibt in der Auflösung, und wird durch Verdunsten in Krystallen

gewonnen, welche man durch Auflösen in absolutem Weingeist vollkommen von beigemengten Stoffen reinigen kann.

Eigenschaften. Der Harnstoff krystallisirt in farblosen und geruchlosen Krystallen, welche luftbeständig sind und einen Salpeter-artigen kühlenden Geschmack besitzen. Er ist in gleichen Theilen kaltem Wasser und in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser löslich. Die Auflösung zeigt weder eine saure noch basische Reaction. Auch in Weingeist, besonders in kochendem, ist er leicht löslich; dagegen fast unlöslich in Aether.

Zersetzungen. Eine wässrige Auflösung von Harnstoff zersetzt sich nach einiger Zeit in kohlensaures Ammoniak. Diese Zersetzung erfolgt schneller, wenn der Auflösung einige indifferente Stickstoffhaltige Verbindungen, wie Hefe, thierischer Schleim etc., zugesetzt werden. Auf dieser Zersetzung beruht auch die Fäulniss des Harns.

1 At. Harnstoff	$N_4\,C_2\,H_8\,O_2$
2 » Wasser	$H_4\,O_2$
	$N_4\,C_2\,H_{12}\,O_4$

zerfallen in:

2 At. Ammoniak	$N_4\,H_{12}$
2 » Kohlensäure	$C_2\,O_4$
= 2 » kohlensaures Ammoniak . .	$N_4\,C_2\,H_{12}\,O_4$.

2) Die Krystalle des Harnstoffs schmelzen bei 120°; werden sie stärker erhitzt, so werden sie zersetzt, es entweicht Ammoniak, während Cyanursäure zurück bleibt; noch stärker erhitzt, wird auch die letztere zersetzt, es entsteht Cyansäurehydrat, welches sich mit dem übergegangenen Ammoniak wieder zu Harnstoff vereinigt. (*Wöhler.* Pogg. Ann. XV. 625. XX. 373.)

3 At. Harnstoff . .	$N_{12}\,C_6\,H_{24}\,O_6$

zerfallen in:

3 At. Ammoniak .	$N_6\,H_{18}$
2 » Cyanursäure .	$N_6\,C_6\,H_6\,O_6$
	$N_{12}\,C_6\,H_{24}\,O_6$.

3) Wird Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Ammoniak.

4) Harnstoff mit Kali gekocht, entwickelt Ammoniak, und es bleibt kohlensaures Kali zurück.

Verbindungen des Harnstoffs.

Obgleich der Harnstoff weder basische noch saure Reaction zeigt, so besitzt er doch die Fähigkeit, sowohl mit den Säuren

als mit den Basen Verbindungen zu bilden. Wird zu einer Auflösung von Harnstoff Salpetersäure oder Kleesäure gefügt, so werden krystallinische Niederschläge von salpetersaurem oder kleesaurem Harnstoff erhalten. In den salpetersauren Verbindungen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu der des Harnstoffs wie 5 : 2, in den kleesauren wie 3 : 2. Der salpetersaure Harnstoff oxydirt Metalle fast eben so gut, wie Salpetersäure. Fügt man zu einer Auflösung von Harnstoff salpetersaures Silberoxyd und dann etwas Kali, so fällt eine Verbindung von Harnstoff mit Silberoxyd zu Boden.

In diesen Verbindungen scheint der Harnstoff dieselbe Rolle zu spielen, wie das Wasser in den entsprechenden Hydraten.

Ueber die Natur des Harnstoffs.

1) Die Entdeckung, dass cyansaures Ammoniak in Harnstoff umgewandelt werden kann, ohne dass neue Bestandtheile aufgenommen, oder schon vorhandene abgeschieden werden, war eine der wichtigsten in der organischen Chemie. Da im Harnstoff dieselben Bestandtheile und in denselben Atom-Verhältnissen vorkommen, wie im gewöhnlichen cyansauren Ammoniak, so kann angenommen werden, dass im Harnstoff die Bestandtheile auf ähnliche Weise vereinigt sind, wie im Asparagin, Asparaginsäure und Ammoniak. Jedoch findet der wesentliche Unterschied statt, dass im wasserfreien Asparagin wasserfreie Asparaginsäure mit Ammoniak verbunden ist, und dass das Wasser im krystallisirten Asparagin entfernt werden kann, ohne Zersetzung des Asparagins, wesshalb auch das wasserfreie Asparagin mit dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak verglichen werden kann. Im Harnstoff jedoch muss, wenn er als cyansaures Ammoniak betrachtet werden soll, immer noch 1 At. Wasser angenommen werden, welches zur Verbindung gehört und nicht davon zu entfernen ist, ohne den Harnstoff zu zerstören. Dagegen lässt sich

2) der Harnstoff als wasserfreies basisch cyanursaures Ammoniak betrachten. Dann wäre anzunehmen, dass sich 3 At. Cyansäure und 3 At. Wasser in 2 At. Cyanursäure verwandeln; und die Cyanursäure selbst würde als eine wasserfreie quaternäre Verbindung anzusehen sein.

3) Da die Cyansäure sich freiwillig in doppelt kohlensaures Ammoniak verwandelt, wenn sie in Wasser aufgelöst ist, so kann auch angenommen werden, dass bei der Umwandlung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff die Cyansäure zuerst in doppelt kohlensaures Ammoniak zerfalle. In dem Augenblicke aber, als

diese Zersetzung vor sich geht, und durch das vorhandene Ammoniak das doppelt kohlensaure Ammoniak in einfach kohlensaures Ammoniak verwandelt wird, verbindet sich 1 At. Sauerstoff der Kohlensäure mit 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser. Der Harnstoff würde dann als ein Carboamid erscheinen, welches bei seiner Zersetzung in kohlensaures Ammoniak 1 At. Wasser in sich nimmt.

2 At.	Kohlensäure .	$C_2 \quad O_4$
2 »	Ammoniak . .	$N_4 \quad H_{12}$
		$N_4 C_2 H_{12} O_4$
— 2 »	Wasser . . .	$H_4 O_2$
= 1 »	Harnstoff . .	$N_4 C_2 H_8 O_2$.

4) Auch als eine Doppelverbindung von wasserfreiem cyansaurem Ammoniak und wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak kann der Harnstoff betrachtet werden.

1 At.	Cyansäure . .	$N_2 C_2 \quad O$
1 »	Kohlensäure .	$C \quad O_2$
2 »	Ammoniak .	$N_4 \quad H_{12}$
= $1^1/_2$ »	Harnstoff . .	$N_6 C_3 H_{12} O_3$.

5) Ferner als eine Verbindung von Cyan, Amid und Wasser.

2 At.	Cyan	$N_2 C_2$
1 »	Amid	$N_2 \quad H_4$
2 »	Wasser . . .	$H_4 O_2$
= 1 »	Harnstoff . .	$N_4 C_2 H_8 O_2$.

6) Ebenso als eine weitere Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff u. s. w.

Man vergl. auch *A. Morin:* über das Vorkommen des Harnstoffs im Harne und über Uril (Ann. de chim. et de phys. Jan. 1836. 5–37.).

Cyanursäure.

Brenzliche Harnsäure.

Wasserfrei $N_3 C_3 H_3 O_3$.
Krystallisirt $N_3 C_3 H_3 O_3 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 51,66. $O = 100$. 813,585.
100 Theile N 32,63. C 28,19. H 2,30. O 36,87.

Von *Wöhler* und *Liebig* analysirt und untersucht (Pogg. Ann. XX. 381.).

Vorkommen. Ist noch nicht fertig gebildet angetroffen worden.

Bildung. 1) Bei der trocknen Destillation von Harnsäure. 2) Bei der trocknen Destillation des Harnstoffs (*Wöhler* l. c.). (Daher der Name, zusammengesetzt aus Cyan und ur, von *ουρον, το*, Harn.) 3) Bei der Zersetzung des festen Chlorcyans durch Wasser.

1 At. Para-Chlorcyan	. . .	$N_3\ C_3\ \ \ \ \ Chl_3$
3 » Wasser		$H_6\ O_3$
		$N_3\ C_3\ H_6\ O_3\ Chl_3$

bilden:

1 At. Cyanursäure		$N_3\ C_3\ H_3\ O_3$
$1^1/_2$ » Chlorwasserstoffsäure	.	$H_3\ \ Chl_3$
		$N_3\ C_3\ H_6\ O_3\ Chl_3$.

4) Wie die Cyanursäure aus dem Melam und Ammelid entsteht, wird bei Betrachtung dieser Stoffe angegeben werden.

5) Bei Zersetzung von cyansaurem Kali durch concentrirte Essigsäure entsteht cyanursaures Kali (*Liebig.* Pogg. Ann. XV. 563.)

Darstellung. Krystallisirter Harnstoff wird in einem gläsernen Kolben so lange mässig erhitzt, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr beobachtet wird. Der geschmolzene Harnstoff verwandelt sich dabei in ein grauweisses Pulver, welches aus Cyanursäure und etwas Ammoniak besteht. Dieser Rückstand wird in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst, und so lange Salpetersäure tropfenweise hinzugesetzt, als sich noch Stickoxydgas entwickelt. Nach dem Erkalten wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, wobei die Cyanursäure als blendend weisses Pulver zu Boden fällt. Lässt man die kochende Auflösung der Cyanursäure sehr langsam erkalten, so entstehen Krystalle von Cyanursäure.

Eigenschaften. Die Krystalle der Cyanursäure verlieren bei gelinder Wärme ihr Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver — wasserfreie Cyanursäure. Wasserfreie Krystalle von Cyanursäure werden gewonnen durch Auflösen der wasserhaltigen Säure in heissem Vitriolöl und langsames Erkaltenlassen der erhaltenen Lösung. Die Cyanursäure ist farblos, geruchlos und besitzt einen sehr schwachen Geschmack; sie röthet Lakmuspapier.

Zersetzungen. 1) Wird die Cyanursäure erhitzt, so sublimirt ein Theil unverändert, der grösste Theil jedoch zersetzt sich in Cyansäurehydrat.

2 At. Cyanursäure	. . .	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$

zerfallen in:

{3 At. Cyansäure	. . .	$N_6\ C_6\ \ \ \ O_3$
{3 » Wasser		$H_6\ O_3$
= 3 » Cyansäurehydrat	.	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$.

Cyanursaure Salze.

In den neutralen cyanursauren Salzen verhält sich die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Basis wie 3 : 1. Die Sättigungscapacität wurde durch Analyse des Silbersalzes bestimmt. Mit dem

Kali giebt die Cyanursäure ein neutrales und ein saures Salz. Die neutrale Verbindung wird erhalten durch directe Vereinigung der aufgelösten Cyanursäure mit aufgelöstem Kali. Wird die Auflösung abgedampft, so krystallisirt das saure Salz heraus, während zugleich die Auflösung alkalisch wird. Das neutrale Salz wird erhalten, wenn zu dem aufgelösten neutralen Salze Weingeist gesetzt wird, wodurch es als weisses Pulver gefällt wird. Wird das neutrale Kalisalz erhitzt, so entweicht saures kohlensaures Ammoniak, während cyansaures Kali zurückbleibt (*Wöhler* und *Liebig*.).

	2 At.	cyanursaures Kali .	$N_6\,C_6\,H_6\,O_6\,K_2$
zerfallen in:			
	2 At.	cyansaures Kali . .	$N_4\,C_4\quad O_2\,K_2$
doppelt kohlens.	2 »	Kohlensäure . . .	$C_2\quad O_4$
Ammoniak	2 »	Ammoniak	$N_2\quad H_6$
			$N_6\,C_6\,H_6\,O_6\,K_2$.

Ueber die Zusammensetzung der Cyanursäure.

Wird die Zusammensetzung der Cyanursäure mit der von Cyansäure verglichen, so könnte die erstere als das Hydrat der letztern angesehen werden. Denn

	$1\frac{1}{2}$ At.	Cyansäure . .	$N_3\,C_3\quad O_{1\frac{1}{2}}$
	$1\frac{1}{2}$ »	Wasser . . .	$H_3\,O_{1\frac{1}{2}}$
=	1 »	Cyanursäure .	$N_3\,C_3\,H_3\,O_3$.

Diese Ansicht ist jedoch unrichtig, denn: 1) giebt die Cyanursäure eigenthümliche Salze, welche mit den cyansauren nicht übereinkommen, sondern den Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt der Säure zeigen. 2) Löst kochende Schwefelsäure die Cyanursäure auf, ohne ihr Wasser zu entziehen. Die Cyanursäure steht daher in einem ähnlichen Verhältniss zu der Cyansäure, wie der Harnstoff zu cyansaurem Ammoniak, und es ist, wie bereits schon bemerkt wurde, wahrscheinlich, dass der Harnstoff wasserfreies basisch cyanursaures Ammoniak ist. Ebenso wie der Harnstoff bei der trocknen Destillation in Ammoniak und Cyanursäure zerfällt, zerlegt sich die Cyanursäure bei derselben Operation in Cyansäure und Wasser, oder in Cyansäurehydrat. Die Cyanursäure selbst muss in wasserfreiem Zustande als eine quaterne Verbindung betrachtet werden. Vielleicht verhalten sich Cyanursäure und Cyansäure wie Weinsäure und Metaweinsäure.

Cyansäurehydrat.

$$N_2\,C_2\,O + aq. = Cy\,O + aq.$$

Von *Wöhler* entdeckt (Pogg. Ann. XV. 624.) und von *Wöhler* und *Liebig* näher untersucht (Pogg. Ann. XX. 390.).

Darstellung. Das Hydrat der Cyansäure wird erhalten: 1) durch trockne Destillation der Cyanursäure. Die Hitze muss zuletzt bis zum Glühen gesteigert und das Destillat in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage aufgesammelt werden. Als Kältemischung dient Kochsalz und Eis. 2) Durch Zersetzung des cyansauren Silberoxyds mit Clorwasserstoffsäure.

Eigenschaften. So lange das Hydrat der Cyansäure einer Temperatur unter 0° ausgesetzt bleibt, erscheint es als ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von stechendem, höchst durchdringendem Geruch, ähnlich dem der concentrirten Essigsäure; es scheint sehr flüchtig zu sein, und sich, mit andern gasförmigen Körpern gemengt, leicht und lange zu erhalten. Der Dampf der Säure reagirt stark sauer, reizt die Augen sogleich zu Thränen, und verursacht an den Händen ein heftiges Beissen. Der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt auf derselben augenblicklich und unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase. Das Gas der Säure lässt sich nicht entzünden. Wird die gasförmige Säure in Eis geleitet, so schmilzt dasselbe, und es entsteht eine wässrige Lösung von Cyansäure, welche aber sehr schnell sich zu zersetzen beginnt.

Zersetzungen. 1) Wird das Gefäss, in welchem das Cyanursäurehydrat flüssig erhalten wurde, aus der Kältemischung herausgenommen, so wird, sobald die Säure die Lufttemperatur angenommen, die Flüssigkeit trübe, milchigt, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, und erwärmt sich dabei von selbst; es entstehen nun in der breiartig gewordenen Masse schnell auf einander so heftige Explosionen, dass sie nach allen Richtungen umher geschleudert wird, und zuletzt ist die Säure in eine trockne, feste, geruchlose, schneeweisse Substanz verwandelt. Diese Umwandlung geht ohne Explosion von Statten, wenn die Säure in einem wohl verschlossenen Gefässe in Eis von 0° stehen gelassen wird. Bei derselben wird keine Gas-Entwicklung beobachtet.

2) Wird der Dampf von Cyansäurehydrat in Wasser geleitet, so reagirt die Flüssigkeit stark sauer; jedoch in kurzer Zeit tritt die Zersetzung ein, es entwickelt sich Kohlensäure, zugleich fängt die Flüssigkeit an alkalisch zu reagiren, indem kohlensaures Ammoniak gebildet wird; es zeigen sich also dieselben Erscheinungen, wie bei Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine Säure. Die nach der Zersetzung entstandene Flüssigkeit enthält ausser kohlensauren Ammoniak auch noch Harnstoff, welcher durch die Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf einen unzersetzten Theil der Cyansäure entsteht; zugleich entsteht auch etwas von der erwähnten weissen Substanz, welche unlösliche Cyanursäure genannt worden ist.

3) Wird trocknes Ammoniakgas mit dem Gas des Hydrats der Cyansäure zusammengebracht, so findet augenblicklich eine Verdichtung statt, unter Bildung eines wolligen schaumweissen Pulvers. Dieses Pulver ist cyansaures Ammoniak und kein Harnstoff, wie das Verhalten zur Salpetersäure und Kleesäure ausweist. Wird es aber in Wasser gelöst, und die Lösung abgedampft, so bleibt Harnstoff zurück.

Die angeführten Zersetzungserscheinungen, die Bildung von Harnstoff, der Umstand, dass die erwähnte Säure dieselben Salze bildet wie die reine Cyansäure, beweisen auf das Vollständigste, dass die Flüssigkeit, welche durch trockne Destillation der Cyanursäure gebildet wird, in der That nichts anders sein kann, als das wirkliche Hydrat der Cyansäure. Die Bildung dieses Hydrates aus der nicht flüchtigen Cyanursäure beruht also darauf, dass sich die Elementarbestandtheile bei der trocknen Destillation auf solche Weise gruppiren, dass dadurch flüchtige Verbindungen gebildet werden.

Unlösliche Cyanursäure.

$N_3 C_3 H_3 O_3$.

100 Theile N 32,63. C 28,19. H 2,30. O 36,87.

Von *Wöhler* und *Liebig* analysirt und untersucht (Pogg. Ann. XX. 390.).

Bildung. 1) Durch freiwillige Zersetzung des Hydrats der Cyansäure. 2) Beim Zusammenreiben von cyansaurem Kali mit krystallisirter Kleesäure (*Liebig.* Pogg. Ann. XV. 563.).

3 At.	cyansaures Kali .	$N_6 C_6 \quad O_3 + K_3$
3 »	Kleesäurehydrat .	$C_6 H_6 O_{12}$
		$N_6 C_{12} H_6 O_{15} + K_3$

bilden:

2 At.	unlösl. Cyanursäure	$N_6 C_6 H_6 O_6$
3 »	kleesaures Kali .	$C_6 \quad O_9 + K_3$
		$N_6 C_{12} H_6 O_{15} + K_3$.

3) In geringer Menge bildet sich die unlösliche Cyanursäure durch Zersetzung des cyansauren Kalis durch concentrirte Salzsäure oder durch salzsaures Gas, und wahrscheinlich auch durch Zersetzung des cyansauren Silberoxyds mittelst Chlor (*Wöhler.* Pogg. Ann. V. 386.).

Eigenschaften. Die unlösliche Cyanursäure zeichnet sich besonders durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in Salzsäure und Salpetersäure aus, so wie auch durch die Indifferenz gegen rauchende Salpetersäure und kochendes Königswasser.

Von kaustischen Alkalien wird sie ziemlich leicht aufgelöst; wird die Auflösung verdunstet, so krystallisirt cyanursaures Kali; jedoch scheint auch etwas cyansaures Kali gebildet zu werden.

Wird die unlösliche Masse mit Schwefelsäure erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure schwefelsaures Ammoniak, wie es bei gleicher Behandlung der cyansauren Salze der Fall ist.

Der trocknen Destillation unterworfen, verhält sich die unlösliche Cyanursäure wie die Cyanursäure; es entsteht Cyansäurehydrat.

Ueber die Zusammensetzung der unlöslichen Cyanursäure.

Die unlösliche Cyanursäure verhält sich zum Cyansäurehydrat und zur Cyanursäure wie der Harnstoff zum cyansauren Ammoniak; sie wird gebildet durch Umsetzung der Bestandtheile.

Wird der Harnstoff als ein Carbonamid betrachtet, so könnte dieser unlösliche Körper als Bicarbonamid angesehen werden, oder als $1\frac{1}{2}$ At. doppelt kohlensaures Ammoniak, aus welchem 3 At. Wasser ausgetreten sind.

$1\frac{1}{2}$ At.	doppelt kohlensaures Ammoniak	C_3 O_6 N_3 H_9
— 3 »	Wasser	H_6 O_3
= 1 »	Bicarbonamid	N_3 C_3 H_3 O_3.

Harnstoff und diese unlösliche Substanz würden sich dann zu einander verhalten wie Benzamid und Bibenzamid etc.

Cyanäther.

N_2 C_4 H_8 O_3.

Von *Wöhler* und *Liebig* entdeckt und analysirt (l. c. 399.).

Darstellung. Wird Cyansäurehydrat in Alkohol geleitet, so wird dasselbe unter Wärme-Entwicklung aufgenommen, welche so bedeutend ist, dass die Flüssigkeit bis zum Kochen gebracht wird. Nach einiger Zeit setzt sich aus dem Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches als eine Verbindung von 1 At. Cyansäure und 1 At. Aether mit 1 At. Wasser betrachtet werden kann. Wegen dieser Zusammensetzung sollte diese Verbindung bei den Aetherarten abgehandelt werden. Aber wegen der grossen Uebereinstimmung in chemischer Hinsicht mit dem Harnstoff glaube ich, dass diese Verbindung passender hier eine Stelle findet. Der Cyanäther wird durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt, und durch Auflösen in kochendem Weingeist, dem etwas Aether zugesetzt worden ist, und durch langsames Verdunsten in regelmässigen Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Die Krystalle des Cyanäthers sind durchsichtig, klar und haben einen eigenthümlichen Perlmutterglanz. Sie sind geruch- und geschmacklos. Die Auflösung verhält sich vollkommen neutral. Der Cyanäther ist in kaltem Wasser kaum löslich, und die Krystalle verhalten sich wie mit Fett überzogen zu dem Wasser; kochendes Wasser löst eine grössere Quantität; während des Erkaltens fällt ein grosser Theil wieder nieder. Auch in Weingeist und Aether löslich.

Zersetzungen. 1) Der Cyanäther schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch gesteht. In offener Luft verflüchtigt sich der Cyanäther unzersetzt. Wird aber der Cyanäther in verschlossenen Gefässen erhitzt, so entweicht Alkohol, und es bleibt Cyanursäure.

2) Wird der Cyanäther mit Kali erwärmt, so entweicht Alkohol, und es bleibt cyansaures Kali.

Der Cyanäther kann demnach als eine dem Harnstoff analoge Verbindung angesehen werden, in welcher, wenn der letztere als eine Verbindung von Cyansäure oder Cyanursäure mit Ammoniak betrachtet wird, das Ammoniak durch Alkohol vertreten ist. Also z. B.:

	1 At.	Cyansäure . .	$N_2 C_2 O$
	1 »	Alkohol . . .	$C_2 H_6 O$
	1 »	Wasser . . .	$H_2 O$
=	1 »	Cyanäther . .	$N_2 C_4 H_8 O_3$,

oder:

	2 At.	Cyanursäure .	$N_6 C_6 H_6 O_6$
	3 »	Alkohol . . .	$C_6 H_{18} O_3$
=	3 »	Cyanäther . .	$N_6 C_{12} H_{24} O_9$

u. s. w.

Cyanylsäure.

$N_6 C_6 H_6 O_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 103,33. $O = 100$. 1627,170.
100 Theile N 32,63. C 28,19. H 2,30. O 36,87.

Von *Liebig* entdeckt (Pogg. Ann. XXXIV. 599.).

Darstellung. Melon (S. Schwefelcyankalium) wird mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis es vollständig, unter Entwicklung von salpetriger Säure, gelöst ist. Beim Erkalten der sauren Auflösung scheiden sich Krystalle ab, welche in allen Beziehungen mit der Cyanursäure übereinkommen, mit Ausnahme einer leichtern Löslichkeit in Wasser. Auch soll die Sättigungscapacität der Cyanylsäure noch einmal so gross sein als die der Cyanursäure. Es ist

daher die Eigenthümlichkeit der Cyanylsäure noch näher nachzuweisen. Die Bildung aus Melon wird bei dieser Substanz erwähnt werden.

Ueber die *Knallsäure* beim Weingeist.

Chlorcyan.

$N_2\ C_2\ Chl_2 = Cy + Chl_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 61,91. $O = 100$. 772,56.
100 Theile Cy 42,35. Chl 57,65.

	Sp. Gew.
1 Maass Cyangas	1,8026
1 » Chlorgas	2,4543
= 2 » Chlorcyangas . .	4,2569.

$$1 \text{ Maass Chlorcyangas} = \frac{4{,}2569}{2} = 2{,}1285.$$

Von *Gay-Lussac* und *Serullas* untersucht (Pogg. Ann. XI. 91.).

Bildung und *Darstellung*. *Serullas* giebt hierzu folgende Vorschrift: In eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wird so viel, mit Wasser zu einem Brei angerührtes, Cyanquecksilber gebracht, dass auf 1 Liter Chlorgas 5—6 Gramme kommen. Ist die Flasche verschlossen, so wird sie 10—12 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Während dieser Zeit entsteht Sublimat und Chlorcyangas. Die Flasche wird sodann in eine Kältemischung gebracht, und wenn das Chlorcyan verdichtet ist, so wird zur Absorption des Wassers Chlorcalcium in kleinen Stücken in die Flasche gebracht, welche das Wasser absorbiren. Die Flasche wird dann abermals verschlossen, und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wo dann das Chlorcyan wieder Gasform annimmt. Nach 2—3 Tagen ist dasselbe vollkommen ausgetrocknet. Die Flasche wird nun von Neuem erkaltet und mit, bis auf — 18° erkaltetem, Quecksilber gefüllt. Das erstarrte Chlorcyan bleibt an den Wänden der Flasche sitzen, während die mit ihm gemengten Gase ausgetrieben werden. Hierauf wird die Flasche, nachdem sie durch eine Gasentwicklungsröhre mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke verbunden ist, gelinde erwärmt; das Chlorcyan nimmt Gasform an, und steigt in die Glocke, in welcher es aufbewahrt werden kann.

Eigenschaften. Das Chlorcyan ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; es geht aber bei — 18° in den festen Zustand über, und erscheint dann in sehr langen durchsichtigen Nadeln. Durch einen 4fachen Luftdruck wird es bei + 20° flüssig, und stellt dann eine wasserhelle klare Flüssigkeit dar.

Der Geruch des Gases ist unerträglich und erregt Thränen.

Es ist sehr ätzend, und bringt selbst im gasförmigen Zustande auf der leicht verletzten Haut Geschwüre hervor. Es ist äusserst giftig. Wasser von + 20° löst das 25fache, Alkohol das 100fache und Aether das 50fache Volumen auf. Das reine Chlorcyan zeigt keine Reaction auf Lakmuspapier.

Zersetzungen. 1) Wird das Chlorcyan mit Alkalien zusammengebracht, so entstehen Chlormetalle, Kohlensäure und Ammoniak.

1 At. Chlorcyan	. .	$N_2\ C_2\ \ Chl_2$
3 » Wasser	. . .	$H_6\ O_3$
1 » Kali		$O\ \ K$
		$N_2\ C_2\ H_6\ O_4\ Chl_2\ K$

bilden:

1 At. Chlorkalium	.	$Chl_2\ K$
2 » Kohlensäure	.	$C_2\ \ O_4$
1 » Ammoniak	. .	$N_2\ \ H_6$
		$N_2\ C_2\ H_6\ O_4\ Chl_2\ K.$

2) Wird zu einer Lösung des Chlorcyans zuerst etwas schwefelsaures Eisenoxydul, dann etwas Kali und zuletzt eine Säure hinzugefügt, so entsteht eine grüne Färbung.

Verbindungen des Chlorcyans sind nicht bekannt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass durch Zersetzung des Chlorcyans mit Ammoniak Salmiak und ein Cyanamid gebildet wird.

1 At. Chlorcyan	. . .	$Cy\ \ Chl_2$
2 » Ammoniak	. . .	$N_4\ \ H_{12}$
		$N_4\ Cy\ H_{12}\ Chl_2$

können bilden:

1 At. Salmiak	. . .	$N_2\ \ H_8\ Chl_2$
1 » Cyanamid	. . .	$N_2\ Cy\ H_4$
		$N_4\ Cy\ H_{12}\ Chl_2.$

Para-chlorcyan.

Festes Chlorcyan.

$N_3\ C_3\ Chl_3 = Cy_1{}^1/_2 + Chl_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 92,76. $O = 100$. 1158,84.

100 Theile Cy 42,35. Chl 57,65.

Von *Serullas* entdeckt (Pogg. Ann. XIV. 443.). *Liebig* (ibid. XXXIV. 604.).

Darstellung. Eine Flasche wird mit trocknem Chlorgas gefüllt und mit etwas wasserfreier Blausäure dem Sonnenlichte einige Tage ausgesetzt. Das Chlor entzieht der Blausäure den Wasserstoff; es entsteht Chlorwasserstoff, während sich das Parachlorcyan

in Krystallen an den Wandungen der Flasche anlegt. Durch Einblasen von Luft in die Flasche wird die Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben. Die Krystalle werden herausgenommen und destillirt.

Eigenschaften. Das Parachlorcyan krystallisirt in weissen Nadeln. Es besitzt einen mäuseartigen Geruch und einen schwachen Geschmack. Sein spez. Gewicht ist 1,32. Es schmilzt bei + 140° zu einem klaren Liquidum, bei 190° sublimirt es. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; dagegen löst es sich leicht in Aether und Weingeist; von Wasser wird es aus diesen Auflösungen wieder niedergeschlagen. Es ist sehr giftig.

Zersetzungen. 1) Wird das Parachlorcyan mit Wasser gekocht, so wird es unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure zersetzt.

2) Parachlorcyan mit Ammoniakgas oder mit wässrigem Ammoniak übergossen, zerfällt in Salmiak und in *Chlorcyanamid* (*Liebig.* Pogg. Ann. XXXIV. 611.).

Ausser diesen 2 Verbindungen des Chlors mit Cyan scheint noch eine dritte zu existiren, welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine ölartige, gelbe, schwere Flüssigkeit darstellt. Diese wird erhalten, wenn wasserhaltige Blausäure, oder aufgelöstes Cyanquecksilber, oder feuchtes Chlorcyangas mit feuchtem Chlorgas den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist noch nicht bekannt. Wird die Verbindung in Weingeist gelöst, und diese Lösung mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein krystallinischer, campherartiger Körper nieder, während sich ein Gasgemenge, welches aus $^3/_4$ Maass Stickstoffgas und $^1/_4$ Maass Kohlensäuregas besteht, entwickelt. *Serullas* vermuthet, diese flüssige Substanz sei unmittelbar nach ihrer Bildung eine Vereinigung von Chlorstickstoff, einem flüssigen Chlorcyan und Chlorkohlenstoff (Pogg. Ann. XIV. 465.). Ausser der genannten flüssigen Substanz entstehen bei den angeführten Zersetzungen durch Chlor noch einige andere, ebenfalls nicht untersuchte Stoffe.

Bromcyan.

$N_2\ C_2\ Br_2 = Cy + Br_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 104,83. $O = 100$. 1288,212.

100 Theile Cy 25,22. Br 74,78.

	Sp. Gew.
1 Maass Cyangas . . .	1,8026
1 „ Bromgas . . .	5,3933
= 2 „ Bromcyangas .	7,1959.

$$1 \text{ Maass Bromcyangas} = \frac{7,1959}{2} = 3,5979.$$

Bildung. 1) Durch Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Brom (*Serullas.* Pogg. Ann. IX. 343.). 2) Durch Zersetzung der Blausäure mittelst Brom.

Darstellung. Zu wässriger Blausäure wird so lange Brom gefügt, als noch dessen Farbe verschwindet. Das Zusetzen von Brom darf nur in sehr kleinen Quantitäten stattfinden, und das Gefäss, in welchem das Vermischen erfolgt, muss durch eine Kältemischung kalt erhalten werden. Es entstehen sogleich weisse spiessige Krystalle, die so schnell zunehmen, dass in kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Diese Krystalle werden entweder zwischen Löschpapier unter 0° ausgepresst; oder besser man entwickelt durch gelindes Erwärmen das Bromcyan; die Bromwasserstoffsäure bleibt in dem vorhandenen Wasser gelöst.

Eigenschaften. Das Bromcyan erscheint bei der gewöhnlichen Temperatur in weissen, zarten, langen, lockern Nadeln. Bei + 4° wird es flüssig und bei 15° nimmt es Gasform an. Es ist äusserst giftig. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Im Uebrigen verhält es sich wie Chlorcyan.

I o d c y a n.

$N_2\ C_2\ Id_2 = Cy + Id_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 153,00. $O = 100$. 1909,41.

100 Theile Cy 17,2. Id 82,8.

	Sp. Gew.
1 Maass Cyangas . .	1,8026
1 » Iodgas . . .	8,7011
= 2 » Iodcyangas .	10,5037.

$$1 \text{ Maass Iodcyangas} = \frac{10{,}5037}{2} = 5{,}2518.$$

Darstellung und *Eigenschaften.* Cyanquecksilber, Iod und etwas Wasser werden in einem Kolben mit sehr langem Halse bis zum Kochen erhitzt. Das Iodcyan verdichtet sich in dem kältern Theile in weissen, zarten wolligen Nadeln. Es besitzt einen eigenthümlichen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch, und einen beissenden Geschmack. Verhält sich im Uebrigen wie Bromcyan. (*Wöhler.*)

S c h w e f e l c y a n.

$N_2\ C_2\ S_2 = Cy + S_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 58,37. $O = 100$. 732,24.

100 Theile N 24,14. C 20,69. S 55,17.

Von *Berzelius* (Schweigger's Journal XXXI. 42, über schwefelblausaure Salze) untersucht. (*Liebig.* Pogg. Ann. XV. 548.)

Bildung. Beim Erhitzen von Cyanmetallen, als Cyankalium mit Schwefel; ebenso beim Erhitzen von Schwefelleber in Cyangas; ferner bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch wässriges Ammoniak, entsteht nach *Zeise* Schwefelcyanammonium etc.

Darstellung des Schwefelcyankaliums. Reines Cyankalium und Schwefel werden zu gleichen Theilen in einem Glaskolben bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, und die nachher filtrirte farblose Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation abgedampft. Das Schwefelcyankalium krystallisirt in weissen Krystallen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen.

Zersetzungen. 1) Wird eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium mit etwas Phosphorsäure oder Schwefelsäure destillirt, so geht Schwefelcyanwasserstoffsäure über.

2) Wird aufgelöstes Schwefelcyankalium mit Salpetersäure gekocht, so entsteht salpetersaures Kali, und es fällt ein gelbes Pulver zu Boden von Schwefelcyan. *Liebig.*

3) Wird Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht bei einem gewissen Zeitpunkte eine heftige Zersetzung vor sich; es erhebt sich ein dicker, rother Dampf, der sich in rothen, nicht krystallinischen Blättchen an die Wände der Retorte anlegt, dabei erzeugt sich Chlorschwefel und festes Chlorcyan. Bei gelindem Erwärmen in Chlorgas destillirt im Anfange Chlorschwefel über, begleitet mit einer andern Verbindung, nebst Chlorcyan. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Chlorkalium und Melon. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXXIV. 575.)

4) Wirkt Chlorgas auf eine heisse wässrige Lösung von Schwefelcyankalium, so bildet sich Cyankalium, und Schwefelcyan wird abgeschieden. *Liebig.*

1 At. Schwefelcyankalium .	$Cy\,S_2$	$+ K$
1 » Chlor	Chl_2	
	$Cy\,S_2\,Chl_2$	$+ K$

bilden:

1 At. Schwefelcyan	$Cy\,S_2$	
1 » Chlorkalium	Chl_2	$+ K$
	$Cy\,S_2\,Chl_2$	$+ K.$

Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Schwefelblausäure.

$Cy\,S_2 + H_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 59,37. $O = 100$. 744,72.

100 Theile $Cy\,S_2$ 98,32. H 1,68.

Darstellung. Eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser wird mit concentrirter Phosphorsäure einer Destillation unterworfen. Wird statt der Phosphorsäure Schwefelsäure angewandt, so enthält das Destillat schweflige Säure. Wasserfrei wird sie erhalten, wenn trocknes Schwefelcyanquecksilber durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure setzt sich dann an den kältern Theil des Apparats in Form öliger Tropfen ab.

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure erscheint im Augenblick ihrer Entstehung als eine farblose Flüssigkeit, welche nach einigen Augenblicken krystallisirt. Die wasserhaltige besitzt einen starken sauren Ceschmack und stechend sauren Geruch, deren spez. Gew. bis 1,022 betragen kann. Sie kocht dann bei 103 ⁰ und krystallisirt bei — 14 ⁰. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie die Eisenoxydsalze, selbst in der grössten Verdünnung, blutroth färbt, so dass sie als das empfindlichste Reagenz auf Eisenoxyd angesehen werden kann.

Zersetzungen. 1) Die wasserfreie feste Säure zersetzt sich sehr schnell; es entwickelt sich Blausäure, während eine pomeranzengelbe, undurchsichtige, in Wasser unlösliche Masse zurückbleibt, welche von *Wöhler* für eine Verbindung von Schwefel mit Schwefelcyanwasserstoffsäure, oder für Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure gehalten wird.

2) Die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure längere Zeit an der Luft stehen gelassen, zerfällt in Schwefelcyan und in Wasser.

3) Chlor bildet Chlorwasserstoffsäure und Schwefelcyan.

4) Salpetersäure zersetzt sich gleichfalls unter Abscheidung von Schwefelcyan.

Verbindungen der Schwefelcyanwasserstoffsäure.

1) *Schwefelcyanwasserstoffsaures Ammoniak* wird erhalten durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und Abdampfen der erhaltenen Flüssigkeit. Es ist ein krystallisirbares, sehr leicht zerfliessliches Salz. Dasselbe besteht aus:

1 At.	Ammoniak	$N_2 \quad H_6$
1 »	Schwefelblausäure .	$N_2\,C_2\,H_2\,S_2$
		$N_4\,C_2\,H_8\,S_2$.

Wird das schwefelcyanwasserstoffsaure Ammoniak, oder statt dessen ein Gemisch von 2 Theilen Salmiak und 1 Theil Schwefelcyankalium erhitzt, und wird die Hitze nicht zu weit getrieben, was durch einen Ueberschuss von Salmiak vermieden werden kann, so zerlegt sich das Salz vollständig in Melam, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. (*Liebig.* Pogg. Ann. XXXIV. 579.)

4 At. schwefelblausaures Ammoniak $N_{16}\ C_8\ H_{32}\ S_8$
zerfallen in:

1 At.	Melam		$N_{11}\ C_6\ H_9$
2 »	Schwefelkohlenstoff		$C_2\ S_4$
2½ »	Ammoniak		$N_5\ H_{15}$
4 »	Schwefelwasserstoff		$H_8\ S_4$
			$N_{16}\ C_8\ H_{32}\ S_8$.

Das schwefelcyanwasserstoffsaure Ammoniak kann als Harnstoff angesehen werden, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

1 At. Harnstoff $N_4\ C_2\ H_8\ O_2$.
1 » schwefelcyanwasserstoffsaures Ammoniak $N_4\ C_2\ H_8\ S_2$.

oder als eine Verbindung von Ammoniak mit Cyanursäure, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

2) Schwefelcyanwasserstoffsäure kann unter gewissen Umständen auch mit Schwefelwasserstoffsäure verbunden werden, und bildet dann eine aus 2 Wasserstoffsäuren bestehende Doppelsäure: *Schwefelcyan-, Schwefel-Wasserstoffsäure. Zeise.*

3) Eine eigenthümliche, aus Schwefel, Cyan und Wasserstoff bestehende Verbindung entsteht auch, wenn Cyangas und Schwefelwasserstoffgas mit einander in Berührung gebracht werden. Dieser Körper besteht aus kleinen orangerothen Krystallen. *Wöhler.*

Schwefelcyan.

$N_2\ C_2\ S_2 = Cy + S_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 58,37. $O = 100$. 732,24.
100 Theile Cy 54,91. S 55,17.

Von *Wöhler* zuerst beobachtet, von *Liebig* analysirt und untersucht (Pogg. Ann. XV. 553.).

Bildung. Die Entstehung des Schwefelcyans aus Schwefelcyankalium und Schwefelcyanwasserstoffsäure ist in den betreffenden Abschnitten angegeben worden.

Darstellung. Schwefelcyankalium wird in wenig kochendem Wasser gelöst, und heiss durch Chlor zersetzt. Es entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Schwefelcyan. Das Schwefelcyankalium muss frei von kohlensaurem Kali sein.

Eigenschaften. Das Schwefelcyan besitzt eine gelbe Farbe, ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Zersetzungen. 1) Im trocknen Zustande erhitzt, zerlegt sich das Schwefelcyan in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und in Melon.

4 At. Schwefelcyan		$N_8\,C_8\,S_8$
zerfallen in:		
1 At. Melon	$N_8\,C_6$	
2 „ Schwefelkohlenstoff . .	$C_2\,S_4$	
4 „ Schwefel	S_4	
	$N_8\,C_8\,S_8$.	

2) Salpetersäure zersetzt das Schwefelcyan unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak.

3) Schwefelsäure löst das Schwefelcyan ohne Zersetzung auf, und wird durch Wasser wieder niedergeschlagen.

4) Kaustische Kalilösung zersetzt das Schwefelcyan. Wird nämlich Schwefelcyan mit Kalilauge übergossen und nach einiger Zeit die Lauge abgegossen, so löst sich der nun roth gewordene Körper ohngefähr zur Hälfte in Wasser und in Weingeist. Die Lösungen färben Eisenoxydsalze roth.

5) Mit Kali zusammengeschmolzen, entsteht kohlensaures Kali, Schwefel- und Schwefelcyankalium.

6) Wird das Schwefelcyan mit aufgelöstem Schwefelbaryum erhitzt, so scheidet sich Schwefel aus, zugleich entsteht Schwefelcyanbaryum und etwas Schwefelwasserstoff.

7) Mit Kalium zusammengeschmolzen, verbindet es sich unter Feuererscheinung und Entwicklung eines brennbaren, nicht näher untersuchten Gases. Die entstandene Salzmasse ist leicht schmelzbar, und ist ein Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und Cyankalium.

Ueber die Zusammensetzung des Schwefelcyans.

Im Falle die gelbe Substanz, welche als Schwefelcyan betrachtet wurde, wirklich das Radical der Schwefelcyanwasserstoffsäure ist, ist anzunehmen, dass sie sich ohne theilweise Zersetzung nicht mit Kali, Kalium etc. verbinden kann. Sonst könnte dieser Körper und das Radical der Schwefelblausäure auch als isomere Verbindungen angesehen werden.

M e l o n.

$N_8\,C_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,50. $O = 100$. 1161,766.

Von *Liebig* entdeckt und analysirt (Pogg. Ann. XXXIV. 573.).

Bildung. 1) Durch Erhitzen des Schwefelcyans. 2) Beim Erhitzen des Schwefelcyankaliums in Chlorgas.

Eigenschaften. Das Melon besitzt eine blassgelbe Farbe, ist geschmack- und geruchlos und in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich.

Zersetzungen. 1) Wird das Melon in einem Destillationsapparat der Weissglühhitze ausgesetzt, so zersetzt es sich in Cyangas und Stickgas.

1 At. Melon	. .	$N_8\ C_6$

zerfallen in:

3 At. Cyan	. .	$N_6\ C_6$
2 » Stickstoff	.	N_2
		$N_8\ C_6$.

2) Salpetersäure löst das Melon auf. Beim Kochen entweicht salpetrige Säure; es bildet sich salpetersaures Ammoniak und Cyanylsäure. Stickoxydgas wird nicht entwickelt. S. 260.

1 At. Melon		$N_8\ C_6$
6 » Wasser	. . .	$H_{12}\ O_6$
		$N_8\ C_6\ H_{12}\ O_6$

können zerfallen in:

1 At. Cyanylsäure	. .	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$
1 » Ammoniak	. .	$N_2\ H_6$
		$N_8\ C_6\ H_{12}\ O_6$.

Verbindungen. 1) Mit Wasserstoff zu Melonwasserstoffsäure.

2) Mit Chlor giebt das Melon bei gelindem Erwärmen einen flüchtigen weissen Körper. Dieser besitzt einen stark die Augen angreifenden Geruch. Derselbe Körper scheint sich zu bilden durch gelindes Erhitzen von 1 Theil Schwefelcyankalium mit 2 Theilen Sublimat. Zugleich entsteht Schwefelkohlenstoff.

3) Mit Kalium verbindet sich das Melon beim Erwärmen unter Feuererscheinung zu Melonkalium. Diess ist eine leicht schmelzbare, durchsichtige Masse, welche sich leicht in Wasser löst und einen bittermandelartigen Geschmack hat. Wird das Melonkalium, in Wasser gelöst, mit aufgelösten Metallsalzen zersetzt, so entstehen unlösliche Melonmetalle. Wird das Melonkalium mit Salpeter geschmolzen, so entsteht cyansaures Kali. Das Gleiche findet statt beim Zusammenschmelzen mit chlorsaurem Kali; es bildet sich unter Verpuffen Chlorkalium, cyansaures Kali und vielleicht melonsaures Kali.

4) In Kalilauge löst sich das Melon nur langsam und unter Ammoniakentwicklung auf. Wird die Auflösung verdunstet, so krystallisirt ein aus langen, durchsichtigen, seidenartigen Krystallen bestehendes Kalisalz heraus. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich; dagegen unlöslich in Alkohol. Es reagirt alkalisch, und enthält Krystallwasser. Beim Erhitzen entwickelt sich Ammoniak, während reines cyanursaures Kali zurückbleibt. Auch durch freie Säure wird es in Ammoniak und Cyanursäure zerlegt.

Ueber die Natur des Melons.

Das Melon verhält sich zu andern Körpern ganz wie Cyan, und muss daher, wie dieses, zu der Klasse der zusammengesetzten Salzbilder gerechnet werden.

Melonwasserstoffsäure.

$N_8\ C_6 + H_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 94,50. $O = 100$. 1174,245.
100 Theile N 60,23. C 38,70. H 1,07.

Von *L. Gmelin* entdeckt und analysirt (Annal. der Pharmaz. XV. 254.). Schon von *Liebig* beobachtet.

Darstellung. 1) Die heisse Auflösung des Melonkaliums in Wasser wird mit concentrirter Essigsäure versetzt. Die ganze Masse wird zur Trockne abgedampft, und aus dem trocknen Rückstande das essigsaure Kali durch Weingeist ausgezogen, welcher die Melonwasserstoffsäure ungelöst zurücklässt.

2) Das Melonkalium wird durch salpetersaures Bleioxyd gefällt, der erhaltene Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Lösung wird abgedampft.

Eigenschaften. Die Melonwasserstoffsäure erscheint als ein weisses erdiges Pulver. Sie ist geschmack- und geruchlos. Die wässrige Lösung röthet kaum Lakmuspapier. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas reichlicher in kochendem. Ebenso verhält sie sich gegen Weingeist. Auch in Salpetersäure und Schwefelsäure ist sie, ohne eine Zersetzung zu erleiden, löslich. Selbst kochende Salpetersäure veranlasst keine Zersetzung.

Zersetzungen. Die Säure im Glasrohre über der Spirituslampe erhitzt, zeigt schwaches Zerknistern und verwandelt sich in eine gelbe Materie (Melon?), die allmälig abnimmt und endlich verschwindet. Dabei entwickelt sich zuerst ein wässriger Hauch, dann viel blausaures Ammoniak, nebst einem, sich im unteren Theil der Röhre fest ansetzenden, weissen, undurchsichtigen Körper, der sich nur bei längerem Kochen in wässrigem Kali löst.

Verbindungen. Mit Kali giebt diese Säure Melonkalium und Wasser.

Melam.

$N_{11}\ C_6\ H_9$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 119,27. $O = 100$. 1488,78.
100 Theile N 65,416. C 30,8116. H 3,773.

Von *Liebig* entdeckt (Pogg. Ann. XXXIV. 580.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation des schwefelcyanwasserstoffsauren Ammoniaks. S. 267.

Darstellung. 2 Theile Salmiak und 1 Theil Schwefelcyankalium werden in einem Destillationsapparate bis zur Sublimation des Salmiaks so lange erhitzt, bis keine Zersetzungsprodukte mehr entweichen. Die Zersetzung darf nur sehr langsam voranschreiten. Im Rückstand bleibt ein Gemenge von Chlorkalium, Salmiak und Melam. Durch Behandeln mit Wasser bleibt das Melam ungelöst zurück. Ist es mechanisch mit Schwefel gemengt, so muss derselbe durch Schlämmen entfernt werden.

Um das Melam vollkommen zu reinigen, wird es in mässig concentrirter kochender Kalilauge aufgelöst, und, noch ehe alles Melam verschwunden, filtrirt, und erkalten gelassen. Das Melam setzt sich dann in weissen, schweren Körnern ab; ein grosser Theil jedoch wird zersetzt.

Eigenschaften. Weiss, unlöslich in Wasser, Aether und Weingeist, vollkommen indifferent.

Zersetzungen. 1) In hoher Temperatur zerfällt das Melam in Ammoniak und Melon. Desshalb darf bei der Darstellung des Melams keine sehr hohe Temperatur angewandt werden.

1 At. Melam . . . $N_{11}\ C_6\ H_9$

zerfällt in:

1 At. Melon . . . $N_8\ C_6$

$1^1/_2$ » Ammoniak . $N_3\ H_9$

$N_{11}\ C_6\ H_9$.

2) Wird das Melam in Salpetersäure von 1,49 spez. Gewicht bei gelinder Wärme gelöst, und die Lösung schnell mit Wasser verdünnt, so fällt Ammelid zu Boden, während salpetersaures Ammelin und salpetersaures Ammoniak aufgelöst bleibt. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure bildet sich Cyanursäure (*Knapp.* Ann. der Pharmaz. XXI. 241.).

1 At. Melam . . . $N_{11}\ C_6\ H_9$

— 1 » Ammoniak . $N_2\ H_6$

= $N_9\ C_6\ H_3$

+ 3 » Wasser . . $H_6\ O_3$

= 1 » Ammelid . . $N_9\ C_6\ H_9\ O_3$.

Ferner:

1 At. Melam . . . $N_{11}\ C_6\ H_9$

— $^1/_2$ » Ammoniak . $N\ H_3$

= $N_{10}\ C_6\ H_6$

+ 2 » Wasser . . $H_4\ O_2$

= 1 » Ammelin . . $N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$.

Die Bildung des Ammelins und Ammelids beruht also darauf, dass in dem Momente, als Ammoniak entweicht, Wasser aufgenommen wird, und zwar treten bei der Bildung des Ammelids an die Stelle von 1 At. Ammoniak 3 At. Wasser, und bei der Bildung des Ammelins an die Stelle von 1 At. Ammoniak 4 At. Wasser.

Wird das Melam als eine Verbindung von Melon mit Ammoniak angesehen, so sind:

1 At. Melam . . $N_8 C_6 + N_3 H_9$.
1 » Ammelin . $N_8 C_6 + N_2 H_6 + H_4 O_2$.
1 » Ammelid . $N_8 C_6 + N H_3 + H_6 O_3$.

3) Wird Melam mit Salzsäure gekocht, so erfolgt eine vollständige Lösung. Die Auflösung enthält Ammoniak und einen neuen Körper, Ammelin. Ganz gleich verhält sich verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt neben Ammoniak ein anderes Produkt, Ammelid.

4) Wird Melam mit Kalihydrat geschmolzen, so entweicht unter Aufblähen Ammoniak, unter Bildung von cyansaurem Kali.

Wird Melam mit einer mässig starken Kalilauge gekocht, bis es völlig verschwunden ist, und die entstandene Auflösung abgedampft, so erscheinen bei einer bestimmten Concentration weisse glänzende Blättchen, deren Menge beim Erkalten beträchtlich zunimmt. Dieser Körper ist Melamin. In der Auflösung befindet sich Ammelin in Verbindung mit Kali.

2 At. Melam . . . $N_{22} C_{12} H_{18}$
2 » Wasser . . $H_4 O_2$
$N_{22} C_{12} H_{22} O_2$

zerfallen in:

1 At. Melamin . . $N_{12} C_6 H_{12}$
1 » Ammelin . . $N_{10} C_6 H_{10} O_2$
$N_{22} C_{12} H_{22} O_2$.

Wird zu 1 At. Melam $^1/_2$ At. Ammoniak gerechnet, so entsteht 1 At. Melamin. Indem also 1 At. Melam $^1/_2$ At. Ammoniak von dem 2ten At. Melam aufnimmt, und sich in Melamin umwandelt, treten an die Stelle dieses Ammoniaks 2 At. Wasser und bilden Ammelin.

Melamin.

$N_{12} C_6 H_{12}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 127,86. $O = 100$. 1595,715.
100 Theile N 66,567. C 28,74. H 4,692.

1 At. Melam . . $N_8 C_6$
2 » Ammoniak . $N_4 H_{12}$
= 1 » Melamin? . $N_{12} C_6 H_{12}$.

Von *Liebig* entdeckt und analysirt (Pogg. Ann. XXXIV. 586.).

Darstellung. Das Melamin wird nach *Liebig's* Vorschrift folgendermassen erhalten: Der ausgelaugte Rückstand von 2 Pf. Salmiak und 1 Pf. Schwefelcyankalium (S. 271) wird in 3 — 4 Pf. Wasser, in welchem 2 Unzen Kalihydrat aufgelöst sind, 3 Tage lang in der Siedhitze digerirt, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Während des Kochens verwandelt sich die Farbe des Melams in eine weisslichgelbe, die Flüssigkeit wird wie Milch, zugleich nimmt ihre Consistenz zu. Ist die Flüssigkeit klar geworden, so wird sie filtrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme abgedampft, bis in derselben glänzende Krystalle bemerkt werden. Die während des Erkaltens sich abscheidenden Krystalle werden mit Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Melamin bildet ziemlich grosse farblose Krystalle, welche einen starken Glasglanz haben. An der Luft sind diese Krystalle unveränderlich, und enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist das Melamin schwer, in kochendem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. In der Wärme verknistern die Krystalle und schmelzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Zersetzungen. 1) Das Melamin verträgt starke Hitze. Ist dieselbe jedoch sehr stark, so entweicht Ammoniak, und es bleibt ein citronengelber Rückstand (Melon?), welcher sich zuletzt vollkommen in Cyan- und Stickgas zerlegt.

	1 At. Melamin . .	$N_{12}\ C_6\ H_{12}$
zerfallen in:		
	2 At. Ammoniak .	$N_4\ \ H_{12}$
	3 » Cyan . . .	$N_6\ C_6$
	2 » Stickstoff .	N_2
		$N_{12}\ C_6\ H_{12}$.

2) Salpetersäure mit Melamin erhitzt, bildet zuerst Ammelin, dann Ammelid und zuletzt Cyanursäure (*Knapp.* l. c. 256.). Zugleich entsteht salpetersaures Ammoniak.

	1 At. Melamin . .	$N_{12}\ C_6\ H_{12}$
—	1 » Ammoniak .	$N_2\ \ H_6$
=		$N_{10}\ C_6\ H_6$
+	2 » Wasser . .	$H_4\ O_2$
=	1 » Ammelin . .	$N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$.

3) Concentrirte Schwefelsäure mit dem Melamin erhitzt, bildet schwefelsaures Ammoniak und Ammelid.

4) Wird das Melamin mit Kalihydrat zusammengeschmolzen,

so entsteht cyanursaures Kali, und wenn Melamin im Ueberschuss genommen wird, Melonkalium.

5) Mit Kalium zusammengeschmolzen, entsteht unter Ammoniak-Entwicklung und Feuererscheinung Melonkalium.

Verbindungen des Melamins.

Die Zusammensetzung des Melamins ist von der Art, dass es für eine Verbindung von Cyan mit Amid gehalten werden könnte.

3 At. Cyan	N_6	C_6	
3 » Amid	N_6		H_{12}
= 1 » Melamin	N_{12}	C_6	H_{12}.

Die Verwandlung in Cyanursäure und in Ammoniak durch Einwirkung von Salpetersäure würde dann darin bestehen, dass zuerst durch Wasserzersetzung Cyansäure und Ammoniak gebildet, und die erstere durch Wasseraufnahme in Cyanursäure sich verwandle. Nach dieser Ansicht müsste das Melamin aus $N_4\ C_2\ H_4$ bestehen. Das Melamin besitzt aber basische Eigenschaften und verbindet sich mit allen Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, die ohne Ausnahme eine saure Reaction zeigen; die basischen Doppelsalze hingegen sind neutral. Aus den Analysen der neutralen Salze ergiebt sich die Formel $N_{12}\ C_6\ H_{12}$. Wird das Melamin als eine Verbindung von 1 At. Melon und 2 At. Ammoniak betrachtet, so könnten die Salze des Melamins auch als Doppelverbindungen von Ammoniaksalzen mit Melonammoniak angesehen werden. Wird Melamin mit einer Salmiaklösung erhitzt, so entweicht Ammoniak, und es entsteht salzsaures Melamin. Dieses Verhalten zeigt, dass die ausgesprochene Ansicht nicht richtig sein kann, und das Melamin im Ganzen für eine Basis gehalten werden muss. Eine wässrige Auflösung des Melamins fällt die Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Zinksalze etc.; dabei entstehen, indem es sich zugleich mit der Säure und einem Theil Oxyd verbindet, basische Doppelsalze. Das kleesaure Melamin enthält 1 At. Wasser; das salpetersaure Silberoxyd-Melamin besteht aus 1 At. salpetersaurem Silberoxyd + 1 At. Melamin, oder aus basisch salpetersaurem Silberoxyd + basisch salpetersaurem Melamin; im erstern Falle jedoch könnte angenommen werden, dass das Melamin 1 At. Krystallwasser vertrete.

Ammelin.

$N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 128,68. $O = 100$. 1606,20.

100 Theile N 55,110. C 28,553. H 3,88. O 12,451.

Von *Liebig* entdeckt (l. c. 592.).

Bildung. 1) Bei Einwirkung von verdünnten Säuren auf Melam und Melamin. 2) Bei der Zersetzung des Melams durch wässriges Kali.

Darstellung. Das Ammelin bleibt bei der Auflösung des Melams in Kalilauge in dem Kali gelöst. Um es zu erhalten, wird die alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, am besten Essigsäure, gesättigt, wobei das Ammelin zu Boden fällt. Auch durch kohlensaures Ammoniak und durch Salmiaklösung kann es aus der alkalischen Flüssigkeit niedergeschlagen werden. Um es vollkommen rein zu erhalten, wird der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst; die Auflösung wird etwas abgedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt das salpetersaure Ammelin in grossen farblosen Krystallen. Diese werden in Wasser gelöst, welchem etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, und das Ammelin durch Aetz-Ammoniak niedergeschlagen.

Eigenschaften. Das Ammelin ist blendend weiss, krystallinisch, und in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; dagegen in den fixen Alkalien und den meisten Säuren sehr leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Beim Erhitzen entweicht Ammoniak und ein krystallinisches Sublimat; es bleibt ein gelber Körper (Melon?), welcher bei stärkerer Hitze in Stickgas und Cyangas zerfällt.

2) Wird Ammelin mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so entsteht Ammelid und salpetersaures Ammoniak; bei längerer Einwirkung bildet sich Cyanursäure.

	1 At. Ammelin .	$N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$
—	½ » Ammoniak .	$N\ \ H_3$
=		$N_9\ C_6\ H_7\ O_2$
+	1 » Wasser . .	$H_2\ O$
=	1 » Ammelid .	$N_9\ C_6\ H_9\ O_3$.

3) Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, entsteht cyansaures Kali und Ammoniak.

1 At. Ammelin . .	$N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$
1 » Wasser . .	$H_2\ O$
	$N_{10}\ C_6\ H_{12}\ O_3$

bilden:

3 At. Cyansäure . .	$N_6\ C_6\ O_3$
2 » Ammoniak .	$N_4\ H_{12}$
	$N_{10}\ C_6\ H_{12}\ O_3$.

Verbindungen. Das Ammelin zeigt sehr schwach basische Eigenschaften, es besitzt gar keine basische Reaction, und treibt das Ammoniak nicht aus seinen Verbindungen; aber dennoch

giebt es mit den Säuren krystallisirbare Verbindungen. Werden diese in Wasser gelöst, so werden sie zersetzt, indem ein Theil Ammelin zu Boden fällt. Desshalb muss bei ihrer Auflösung immer etwas Säure zugesetzt werden. In den neutralen Salzen scheint 1 At. Wasser vorzukommen. Mit den Metallsalzen giebt das Ammelin basische Doppelsalze, welche kein Wasser enthalten. Es sind bis jetzt nur 2 Salze bekannt, das salpetersaure Ammelin und das salpetersaure Silberoxyd-Ammelin.

Ammelid.

$N_9\ C_6\ H_9\ O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 129,18. $O = 100$. 1612,342.

100 Theile N 49,410. C 28,444. H 3,538. O 18,606.

Von *Liebig* entdeckt.

Bildung. 1) Bei der Auflösung des Melams in Salpetersäure von 1,49 spez. Gewicht bei gelinder Wärme. (S. 271.)

2) Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Melam und Ammelin.

3) Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Ammelin und Melamin.

Darstellung. Ammelin oder Melam werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die Auflösung mit Weingeist vermischt. Es entsteht ein dicker weisser Niederschlag, welcher durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit wird.

Eigenschaften. Das Ammelid gleicht sehr dem Ammelin; es ist weiss und pulverförmig, besitzt aber keine basischen Eigenschaften mehr. Es verbindet sich zwar noch mit den Säuren, und es entstehen durch Abkühlen der salpetersauren Lösung Krystalle; aber schon durch Wasser und Weingeist kann die Säure vollständig entzogen werden.

Zersetzungen. 1) Mit Salpetersäure gekocht, bildet sich aus dem Ammelid Ammoniak und Cyanursäure.

	1 At.	Ammelid . .	$N_9\ C_6\ H_9\ O_3$
—	$1^1/_2$ »	Ammoniak . .	$N_3\ \ \ \ H_9$
=			$N_6\ C_6\ \ \ \ O_3$
+	3 »	Wasser . . .	$H_6\ O_3$
=	2 »	Cyanursäure .	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$.

2) Wird das Ammelid mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, so entsteht cyansaures Kali und Ammoniak.

1 At. Ammelid . . $N_9 C_6 H_9 O_3$

bilden:

3 At. Cyansäure . . $N_6 C_6 \quad O_3$

$1^1/_2$ » Ammoniak . . $N_3 \quad H_9$

$N_9 C_6 H_9 O_3$.

Ueber die basischen Eigenschaften des Melamins, Ammelins und Ammelids.

Von diesen 3 Stoffen besitzt das Melamin die stärksten und das Ammelid die schwächsten basischen Eigenschaften. Werden diese Verbindungen als Ammoniakverbindungen betrachtet, so ergiebt sich, dass in demselben Verhältnisse als in den Verbindungen das Ammoniak abnimmt, auch die basischen Eigenschaften abnehmen, und dieselben in eine Säure übergehen, so bald alles Ammoniak verschwunden ist.

Melamin = 1 At. Melon + 2 At. Ammoniak.
Ammelin = 1 » » + 1 » » + 2 At. Wasser.
Ammelid = 1 » » + ½ » » + 3 » »

Werden die Körper nicht als Ammoniakverbindungen angesehen, so nehmen die basischen Eigenschaften in dem Verhältniss ab, als der Sauerstoff zunimmt.

Melamin . $N_{12} C_6 H_{12}$.
Ammelin . $N_{10} C_6 H_{10} O_2$.
Ammelid . $N_9 C_6 H_9 O_3$.

Demnach scheint noch ein Glied mit 1 At. Sauerstoff zu fehlen. Interessant ist auch, dass in diesen Verbindungen die Stickstoff- und Wasserstoff-Atome gleich sind.

Auch mit dem Harnstoff können diese Verbindungen verglichen werden. So wie der Harnstoff als wasserfreies cyanursaures Ammoniak angesehen werden kann, kann das Ammelid als wasserfreies saures cyansaures Ammoniak betrachtet werden, oder als Harnstoff, welcher 1 At. Wasser und die Hälfte seines Ammoniakgehalts verloren hat.

Was die Umwandlung des Melamins in Ammelin, Ammelid und Cyanursäure anbetrifft, so ergiebt sich, dass 1 At. Ammoniak, welches aus einer der genannten Verbindungen austritt, durch 2 At. Wasser vertreten wird.

	1 At.	Melamin	$N_{12}\ C_6\ H_{12}$
—	1 »	Ammoniak . . .	$N_2\ H_6$
+	2 »	Wasser	$H_4\ O_2$
=	1 »	Ammelin	$N_{10}\ C_6\ H_{10}\ O_2$
—	½ »	Ammoniak . . .	$N\ H_3$
+	1 »	Wasser	$H_2\ O$
=	1 »	Ammelid	$N_9\ C_6\ H_9\ O_3$
—	1½ »	Ammoniak . . .	$N_3\ H_9$
+	3 »	Wasser	$H_6\ O_3$
=	2 »	Cyanursäure	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$.

(Annal. der Pharmaz. XXI. 286.)

H a r n o x y d.

Xanthic-Oxyd. Harnige Säure.

$N_4\ C_5\ H_4\ O_2$.

100 Theile N 36,72. C 39,86. H 2,60. O 20,82.

Von *A. Marcet* zuerst beobachtet (Scweigger's Journ. XXVI. 29.). Von *Wöhler* und *Liebig* analysirt und für eine eigenthümliche Substanz erkannt (Pogg. Ann. XLI. 393.).

Vorkommen. Das Harnoxyd ist erst zweimal beobachtet worden, und zwar von *Marcet* und *Langenbeck* in menschlichen Harnsteinen. Der von *Langenbeck* durch den Steinschnitt einem achtjährigen Bauernknaben herausgenommene Stein wurde von *Wöhler* und *Liebig* untersucht.

Eigenschaften. Die Oberfläche des aus Harnoxyd bestehenden Steines ist hellbraun, glatt und glänzend. Im Bruche hat er eine bräunliche Fleischfarbe. Er besteht aus concentrischen, ablösbaren Lagen, ohne faseriges oder krystallinisches Gefüge, und hat einen deutlichen, von der übrigen Masse aber, wie es scheint, nicht verschiedenen Kern. Beim Reiben und Schaben bekommt er Wachsglanz.

Zersetzungen. 1) Wird Harnoxyd einer trocknen Destillation unterworfen, so wird ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch, ähnlich dem destillirten Horn, beobachtet; zugleich entwickelt sich Blausäure und kohlensaures Ammoniak, aber kein Harnstoff.

2) In Salpetersäure löst sich das Harnoxyd erst beim Erwärmen und ohne Gasentwicklung auf. Wird die Auflösung verdunstet, so bleibt eine lebhaft citronengelbe Masse zurück, die von Wasser mit licht-, von Kali aber mit tief-rothgelber Farbe aufgelöst wird. Aus der alkalischen Auflösung wird durch Salmiak der Körper wieder mit gelber Farbe gefällt. Wird zu dieser Auflösung unter-

chlorigsaures Natron gemischt, so wird sie, unter Entwicklung von Stickgas, entfärbt, nachdem zuvor, jedoch nur sehr vorübergehend, eine ganz dunkle Färbung, gemischt aus blau, braun und gelb, entstanden war.

3) In concentrirter Schwefelsäure ist das Harnoxyd mit gelblicher Farbe löslich. Durch Wasser wird es aus dieser Lösung nicht gefällt. In Kleesäure und Salzsäure ist es nicht oder nur sehr wenig löslich.

Verbindungen. Das Harnoxyd besitzt schwach saure Eigenschaften, und ist in Ammoniak und Kali leicht löslich. Wird die ammoniakalische Lösung abgedampft, so bleibt eine gelbliche abgeblätterte Masse, die etwas Ammoniak enthält. Die Auflösung in Kali hat eine dunkle, bräunlich-gelbe Farbe, mit einem Stich ins Grünliche, ungefähr wie Galle. Wird in die Auflösung Kohlensäure geleitet, so scheidet sich das Harnoxyd als vollkommen weisses Pulver vollständig ab. Dieses Verhalten kann zur Reinigung des Harnoxyds angewandt werden. Durch Salmiak wird das Harnoxyd aus der alkalischen Lösung nicht niedergeschlagen.

C y s t i n.

Cystic-Oxyd.

Von *Wollaston* zuerst als Bestandtheile der Harnsteine erkannt. Nach der Analyse von *Prout* besteht das Cystin aus $N_2\,C_6\,H_{12}\,O_8$, oder in 100 Theilen aus N 11,85, C 29,88, H 5,12, O 53,15. Nach *Lassaigne* enthalten 100 Theile N 34,0, C 36,2, H 12,8, O 17,0.

Eigenschaften. Die aus Cystin bestehenden Harnsteine haben eine gelbliche Farbe. Ihre Oberfläche ist glatt, mit krystallinischem Ansehen, die Bruchfläche zeigt eine Verwachsung von kleinen, fettglänzenden Krystallen, mit abgerundeten Kanten. Wird das Cystin in kaustischem Kali gelöst, und die Auflösung kochendheiss mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten das Cystin in sechsseitigen, farblosen, durchsichtigen Blättern heraus. Es wird gleichfalls krystallisirt erhalten, beim freiwilligen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Das Cystin reagirt weder sauer noch alkalisch. In Wasser ist es fast ganz unlöslich. Aber in verdünnten Säuren, selbst in Kleesäure und Salzsäure, ist es löslich, wodurch es sich von dem Harnoxyd unterscheidet.

Zersetzungen. Bei der trocknen Destillation entwickelt das Cystin ein übelriechendes Oel.

Verbindungen. Das Cystin wird von reinem und kohlensaurem Kali und Natron, so wie auch von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Die Verbindung mit Kali und Natron krystallisirt beim

Abdampfen in körnigen Krystallen. Aus der alkalischen Lösung wird es am besten durch Essigsäure niedergeschlagen.

Auch mit den Säuren giebt es krystallisirbare Verbindungen, so namentlich mit der Salpetersäure, Kleesäure und Salzsäure. Eine bestimmte Sättigungscapacität konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. So enthält die schwefelsaure Verbindung 0,896 Cystin, die salpetersaure 0,969, die salzsaure 0,947, die kleesaure 0,78 Theile Cystin; diese Quantitäten stehen aber in keinem Verhältniss zur Sättigungscapacität der Säure.

Harnsäure.

$N_8\ C_{10}\ H_8\ O_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 170,02. $O = 100$. 2122,42.

100 Theile N 33,37. C 36,00. H 2,36. O 28,27.

Von *Mitscherlich* analysirt (Pogg. Ann. XXXIII. 335.). Von *Liebig* und *Wöhler* genau untersucht (Pogg. Ann. XLI. 561.).

Vorkommen. Die Harnsäure ist ein Bestandtheil des Harns der fleischfressenden Thiere, aber nicht der grasfressenden Säugethiere. Sie macht besonders den Hauptbestandtheil des Harns der niedern Thierclassen aus.

Manche Harnsteine bestehen fast blos aus Harnsäure. Besonders häufig findet sie sich in den Excrementen der Vögel. Diese machen auf einigen Inseln der Südsee die oberste Erdfläche aus, und werden Guano genannt. Diese Erdschicht ist oft ziemlich mächtig, und aus dem Kothe der vielen Seevögel entstanden. Die übrigen Bestandtheile des Kothes werden nach und nach zerstört, und das unreine harnsaure Ammoniak bleibt zurück. So findet sich auch in Thürmen, welche von grossen Vögeln bewohnt werden, oft dieselbe Substanz. Die Excremente grosser Schlangen bestehen grösstentheils aus harnsaurem Ammoniak etc.

Bildung. Künstliche Bildung von Harnsäure ist nicht bekannt.

Darstellung. Das unreine harnsaure Ammoniak wird zuerst mit Alkohol ausgekocht, und darauf so lange mit kaltem Wasser behandelt, als dieses noch gefärbt abläuft. Enthält das harnsaure Ammoniak zugleich noch phosphorsauren Kalk, so kann dieser durch Digestion mit verdünnter Salzsäure ausgezogen werden. Die so weit gereinigte Harnsäure wird in verdünnter warmer Lauge von kaustischem Kali aufgelöst, und das Gelöste vom Ungelösten abfiltrirt. Zu dieser Lösung wird noch mehr Kali gefügt, und darauf dieselbe zu einem gewissen Grad abgedampft. Das harnsaure Kali, welches in concentrirter Kalilauge nicht löslich ist, scheidet sich dann aus, während die thierischen Stoffe in der Auflösung bleiben.

Nach dem Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei. Dieser wird ausgepresst und auf einem Seihtuch mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ein reines harnsaures Kali wird auch erhalten, wenn die Harnsäure mit kochendem Wasser übergossen, und so lange Kalihydrat in kleinen Quantitäten hinzugefügt wird, als gerade nöthig ist, um die Säure aufzulösen. Es wird hierauf kochend heiss filtrirt; nach dem Erkalten scheidet sich das harnsaure Kali ganz rein aus. Dieses wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann ausgepresst.

Das reine harnsaure Kali wird in kochendem Wasser gelöst, und die heisse Lösung in Salzsäure gegossen. Es fällt sogleich ein weisser gallertartiger Niederschlag zu Boden, der sich schnell in glänzende Krystallschuppen verwandelt, welche mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden.

Eigenschaften. Die Harnsäure besteht aus weissen, sich zart anfühlenden Krystallschuppen; sie hat weder Geruch noch Geschmack; röthet aber feuchtes Lakmuspapier. Sie bedarf zu ihrer Auflösung mehr als 10000 Theile Wasser; von kochendem etwas weniger. In Alkohol und Aether ist sie ganz unlöslich.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation der Harnsäure entwickelt sich kein flüssiges Produkt, aber eine ungemein grosse Menge Blausäure. Zugleich entsteht ein Sublimat, welcher anfangs weich ist, aber sehr bald an der Luft erhärtet. Dieser Sublimat besteht aus Harnstoff und aus Cyanursäure. Der Harnstoff hat sich ohne Zweifel dadurch gebildet, dass bei der Destillation Cyansäure und Ammoniak sich entwickelten; die Cyanursäure entsteht erst später durch Zersetzung des Harnstoffs. Zugleich entsteht blausaures und kohlensaures Ammoniak. In der Retorte bleibt Kohle (*Wöhler.* Pogg. Ann. XV. 626.).

2) Die Harnsäure wird von der verdünnten Salpetersäure unter Gasentwicklung aufgelöst. Wird die Auflösung abgedampft, so bleibt ein purpurrother Rückstand, welcher purpursaures Ammoniak ist. Nach einer vorläufigen Nachricht von *Wöhler* und *Liebig* (Compt. rend. 1838. S. 278) besteht das purpursaure Ammoniak aus 2 Ammoniakverbindungen. In der einen ist ein Körper enthalten, welcher aus $N_4\ C_8\ H_{10}\ O_{10}$ besteht; in der andern findet sich eine Verbindung, bestehend aus $N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$. Die Substanz $N_4\ C_8\ H_{10}\ O_{10}$ ist leicht, die andere schwer löslich. Beide Verbindungen können leicht in einander übergeführt werden. Wird nämlich die Verbindung mit 10 At. Wasserstoff mit Salpetersäure ein wenig erwärmt, so bildet sich die Verbindung mit 8 At. Wasserstoff; und wird diese wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird sie wieder, unter Abscheidung von Schwefel, in

die frühere übergeführt. Zugleich wird bemerkt, dass die Verbindung $N_4\ C_8\ H_{10}\ O_{10}$ sehr viele Analogie mit dem Orcin, und das purpursaure Ammoniak mit dem Orcein habe.

Da ohne Zweifel *Wöhler* und *Liebig* ihre Untersuchungen bald ausführlich mittheilen werden, so werde ich später das Wichtigste derselben nachtragen, und berühre aus demselben Grunde gegenwärtig auch die früheren Arbeiten von *Kodweiss* über diese Gegenstände nicht.

3) Wird die Harnsäure mit Wasser zu einem Brei vermischt, das Gemenge fast bis zum Sieden erhitzt, und nach und nach so lange Bleisuperoxyd hinzugefügt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so entstehen Allantoïn, Harnstoff, Kleesäure und Kohlensäure. Verdickt sich die Masse zu stark, so muss Wasser zugefügt werden. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen, und die Kleesäure bleibt mit dem Bleioxyd verbunden.

1 At. Harnsäure . .	$N_8\ C_{10}\ H_8\ O_6$	nehmen auf
aus dem Bleioxyd .	O_2	und
3 At. Wasser . . .	$H_6\ O_3$	
	$N_8\ C_{10}\ H_{14}\ O_{11}$	

und bilden:

1 At. Harnstoff . . .	$N_4\ C_2\ H_8\ O_2$
1 » Allantoïn . . .	$N_4\ C_4\ H_6\ O_3$
2 » Kleesäure . .	$C_4\ O_6$
	$N_8\ C_{10}\ H_{14}\ O_{11}$.

Die Kohlensäure, welche sich entwickelt, entsteht durch Oxydation der Kleesäure (*Wöhler* und *Liebig*. Pogg. Ann. XXXXI. 561.).

4) Wird vollkommen trockne Harnsäure in trocknem Chlorgase erhitzt, so entsteht eine grosse Menge Cyansäure und Salzsäure. Die Harnsäure verschwindet bis auf einen kleinen kohligen Rückstand. In trocknem Chlorgas verändert sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; ist sie aber befeuchtet, so schwillt sie auf, und es entwickelt sich unter Aufblähen Kohlensäure und Cyansäure. Wird sie nun mit Wasser übergossen, so löst sie sich auf. Die Auflösung enthält Ammoniak, Salzsäure und Kleesäure (*Liebig*. Pogg. Ann. XV. 567.).

1 At. Harnsäure	$N_8\ C_{10}\ H_8\ O_6$
8 » Chlor	Chl_8
9 » Wasser	$H_{18}\ O_9$
	$N_8\ C_{10}\ H_{26}\ O_{15}\ Chl_8$

können bilden:

1 At.	Cyansäure	N_2	C_2		O	
3 »	Ammoniak	N_6		H_{18}		
2 »	Kleesäure		C_4		O_6	
4 »	Kohlensäure		C_4		O_8	
8 »	Chlorwasserstoffsäure .			H_8		Chl_8
		N_8	C_{10}	H_{26}	O_{15}	Chl_8.

Harnsaure Salze.

Die Harnsäure ist eine der schwächsten Säuren, und verhält sich in ihrer Verwandtschaft zu den Basen ohngefähr wie die Kohlensäure und die Fettsäuren. Die meisten Salze sind in Wasser schwer löslich, und bilden weisse, erdige, geschmacklose Pulver. Bei der trocknen Destillation geben sie kohlensaures Ammoniak, blausaures Ammoniak, brenzliches Oel, Cyansäure, und hinterlassen bei alkalischer Basis ein Cyanmetall. Das Kalisalz bedarf 480 Theile Wasser zur Lösung, ebenso das Natron- und Ammoniaksalz; die erdige Masse der Gichtknoten ist harnsaures Natron.

Vergleichung der Harnsäure mit Harnoxyd.

Harnsäure und Harnoxyd sind blos durch 2 At. Sauerstoff verschieden, wenn das Atom-Gewicht des Harnoxyds doppelt genommen wird.

2 At. Harnoxyd . . $N_8\,C_{10}\,H_8\,O_4$.
1 » Harnsäure . . $N_8\,C_{10}\,H_8\,O_6$.

Jedoch konnte Harnoxyd durch Oxydation nicht in Harnsäure umgewandelt werden.

Ueber die Natur der Harnsäure.

Das Verhalten der Harnsäure bei der trocknen Destillation, die Zersetzung mittelst Bleisuperoxyd und feuchtem Chlorgas machen es wahrscheinlich, dass die Harnsäure eine zusammengesetzte Säure sei, ähnlich der Mandelsäure oder der Amygdalinsäure etc. Wird die Harnsäure als eine Harnstoffverbindung angesehen, so wäre ihre Zusammensetzung:

1 At. Harnstoff $N_4\,C_2\,H_8\,O_2$

$$+ 4 \text{ » } \left\{\begin{array}{l}\text{Cyan } N_4\,C_4\\ \text{Kohlenoxyd } C_4\,O_4\end{array}\right. = N_4\,C_8\,O_4$$

= 1 » Harnsäure $N_8\,C_{10}\,H_8\,O_6$.

Die Zersetzung bei der trocknen Destillation würde dann darin bestehen, dass der Harnstoff in Cyansäure und Ammoniak zerfiele, welche Stoffe sich dann wieder zu Harnstoff vereinigten. Bei der

Einwirkung des braunen Bleioxyds würde der Harnstoff abgeschieden, während das Cyankohlenoxyd die Bildung des Allantoïns und der Kleesäure veranlasst. (*Wöhler* und *Liebig*.)

1 At.	Cyankohlenoxyd . .	$N_4\,C_8$	O_4
3 »	Wasser		$H_6\,O_3$
2 »	Sauerstoff		O_2
			$N_4\,C_8\,H_6\,O_9$

können bilden:

1 At.	Allantoïn	$N_4\,C_4$	$H_6\,O_3$
2 »	Kleesäure	C_4	O_6
			$N_4\,C_8\,H_6\,O_9$.

Bei der Zersetzung durch Chlor würde der Harnstoff die Bildung der Cyansäure und von 1 At. Ammoniak veranlassen, und durch Einwirkung von Chlor und Zersetzung von Wasser das Cyankohlenoxyd in Kleesäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden.

Das Cyankohlenoxyd würde eine analoge Zusammensetzung haben, wie das Chlorkohlenoxyd, nur dass 1 At. Chlor durch ½ At. Cyan vertreten wäre. Einige Versuche, welche von *Wöhler* und *Liebig* zur Isolirung dieses Cyankohlenoxyds angestellt wurden, haben jedoch kein befriedigendes Resultat gegeben. Immerhin erleichtert diese Betrachtungsweise sehr die Einsicht in die Zersetzungen der Harnsäure.

Die Harnsäure könnte auch betrachtet werden als eine Verbindung von:

1 At.	Allantoïn	$N_4\,C_4$	$H_6\,O_3$
4 »	Cyan	$N_4\,C_4$	
1 »	Ameisensäure . .	C_2	$H_2\,O_3$
= 1 »	Harnsäure . . .	$N_8\,C_{10}$	$H_8\,O_6$,

oder als:

8 At.	Cyan	$N_8\,C_8$	
3 »	Wasser		$H_6\,O_3$
1 »	Ameisensäure . .	C_2	$H_2\,O_3$
= 1 »	Harnsäure . . .	$N_8\,C_{10}$	$H_8\,O_6$.

Die bereits angeführten Zersetzungen können aus diesen Formeln ebenfalls sehr leicht erklärt werden. Das Allantoïn würde das Bittermandelöl in der Mandelsäure vertreten u. s. w.

A l l a n t o ï n.

Allantoïssäure.

In der Silberverbindung $N_8\ C_8\ H_{10}\ O_5$.

Für sich $N_4\ C_4\ H_6\ O_3$.

Atom-Gewicht in der Silberverbindung $H_2 = 1$. 79,88. $O = 100$. 1882,78.

100 Theile für sich N 35,50. C 30,66. H 3,75. O 30,08.

Von *Wöhler* und *Liebig* wurde das reine Allantoïn und die Silberverbindung analysirt (Pogg. Ann. XXXXI. 566.).

Vorkommen. In der allantoïschen Flüssigkeit der Kühe.

Bildung. Durch Zersetzung der Harnsäure mittelst Bleisuperoxyd.

Darstellung. 1) Die allantoïsche Flüssigkeit wird bis auf $1/4$ abgedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt die Säure heraus. Die Säure scheidet sich auch nach *C. Gmelin* durch längeres Stehen von selbst in Krystallen ab. (Gilbert's Annal. LXIV. 350.)

2) Die durch braunes Bleioxyd zersetzte Harnsäure wird, mit etwas Wasser verdünnt, bis zum Sieden erhitzt, und sogleich filtrirt. Beim Erkalten setzen sich farblose Krystalle von Allantoïn ab. *Wöhler* und *Liebig*.

Eigenschaften. Das Allantoïn erscheint in wasserhellen, glänzenden, harten, vierseitigen, geruch- und geschmacklosen Krystallen. In 400 Theile kaltem und 30 Theile kochendem Wasser löslich.

Zersetzungen. 1) Das Allantoïn liefert bei der trocknen Destillation kohlensaures und blausaures Ammoniak, in der Retorte bleibt eine schwammige Kohle.

2) Durch Behandlung mit Salpetersäure bildet sich eine neue Säure, welche in langen Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser löst und Kalkwasser nicht trübt. *Gmelin*.

3) Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entweicht Kohlenoxyd und Kohlensäure, indem sich schwefelsaures Ammoniak bildet. Ohne Zweifel entsteht zuerst Kleesäure. *Liebig* und *Wöhler* (l. c.).

1 At.	Allantoïn . .	$N_4\ C_4\ H_6\ O_3$
3 »	Wasser . . .	$H_6\ O_3$
		$N_4\ C_4\ H_{12}\ O_6$

zerfallen in:

2 At.	Ammoniak .	$N_4\ H_{12}$
2 »	Kohlensäure .	$C_2\ O_4$
2 »	Kohlenoxyd .	$C_2\ O_2$
		$N_4\ C_4\ H_{12}\ O_6$.

4) Kaustische Alkalien zersetzen das Allantoïn in höherer Temperatur in Kleesäure und in Ammoniak. Am einfachsten ist diese Zersetzung mit Barytwasser zu beobachten.

1 At. Allantoïn . .	$N_4\,C_4\,H_6\,O_3$
3 » Wasser . . .	$H_6\,O_3$
	$N_4\,C_4\,H_{12}\,O_6$

bilden:

2 At. Ammoniak . .	$N_4\,H_{12}$
2 » Kleesäure . .	$C_4\,O_6$
	$N_4\,C_4\,H_{12}\,O_6$.

Verbindungen. Das Allantoïn zeigt weder basische noch saure Reactionen, löst sich aber leicht in alkalischen Flüssigkeiten, jedoch wie gezeigt wurde unter Zersetzung. Der Theil, welcher nicht zersetzt ist, scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung zum Theil wieder unverändert ab. *C. Gmelin.* Nur mit dem Silberoxyd giebt das Allantoïn eine weisse pulverförmige Verbindung, welche durch Vermischen einer heissen Lösung von Allantoïn mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden kann. *Liebig* und *Wöhler.*

Ueber die Zusammensetzung des Allantoïns.

Das Allantoïn kann als eine Verbindung von 2 At. Cyan und 3 At. Wasser betrachtet werden. Bei der Zersetzung durch Alkalien werden zur Bildung von kleesaurem Ammoniak noch 3 At. Wasser zersetzt.

2 At. Cyan	$N_4\,C_4$
+ 3 » Wasser	$H_6\,O_3$
= 1 » Allantoïn	$N_4\,C_4\,H_6\,O_3$
+ 3 » Wasser	$H_6\,O_3$
= 2 » kleesaures Ammoniak .	$N_4\,C_4\,H_{12}\,O_6$.

Es würde dann mit dem Oxamid insofern übereinkommen, dass es bei seiner Zersetzung $^1/_2$ At. Wasser mehr bindet.

2 At. Cyan + 4 At. Wasser = Oxamid.
2 » » + 3 » » = Allantoïn.

Das Allantoïn kann auch als wasserfreies kleesaures Ammoniak + 1 At. Cyan betrachtet werden. *Wöhler* und *Liebig.*

Taurin.

Gallenasparagin.

$N_2\,C_4\,H_{14}\,O_{10}$.

Von *L. Gmelin* entdeckt (Pogg. Ann. IX. 327.), von *Demarçay* analysirt (Compt. rend. hebd. 1838. S. 201.).

Vorkommen. In der Galle der Ochsen.

Darstellung. Ochsengalle wird mit Salzsäure versetzt und vom schleimigen Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird, nachdem sich das Fett abgeschieden, bis auf Weniges abgedampft, wo es in eine harzartige Masse und in eine saure Flüssigkeit zerfällt, die, von ersterer abgegossen, abgedampft Krystalle von Kochsalz und Taurin liefert, welche mechanisch zu trennen sind. Das Taurin wird durch Krystallisation gereinigt. *L. Gmelin.*

Eigenschaften. Grosse wasserhelle Säulen; schwerer als Wasser, leichter als Vitriolöl. Die Krystalle krachen zwischen den Zähnen; sie sind geruchlos, von frischem kühlendem Geschmack; sie sind luftbeständig. In Vitriolöl und concentrirter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. In 15,5° Wasser löslich; fast unlöslich in Weingeist.

Alkalien sollen, mit Taurin erwärmt, Ammoniak entwickeln. Nach der obigen Formel kann das Taurin als eine Verbindung von kleesaurem Ammoniak mit Wasser, oder als eine Verbindung von Cyan, Kleesäure und Wasser, oder als Oxamid, Kleesäure und Wasser betrachtet werden.

1 At. Oxamid . .	1 At. Cyan .	$N_2 C_2$	
	2 » Wasser		$H_4 O_2$
1 » Kleesäure		C_2	O_3
5 » Wasser			$H_{10} O_5$
= 1 » Taurin		$N_2 C_4 H_{14} O_{10}$.	

Oder als $C_4 O_6 + N_2 H_6 + H_8 O_4$ u. s. w.

Cholsäure.

Von *L. Gmelin* entdeckt (Pogg. Ann. IX. 331.).

Vorkommen. In der Galle der Ochsen und Menschen.

Darstellung. Die Ochsengalle wird bis zur Extractdicke abgedampft, und das Extract wiederholt mit reinem Weingeist ausgezogen. Die weingeistige Lösung wird abermals abgedampft und mit Aether ausgezogen. Der nicht in Aether lösliche Theil wird in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der zähe grünweisse Niederschlag wird in Wasser und destillirtem Essig vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das entstandene Schwefelblei wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann mit Weingeist einigemal ausgekocht. Die weingeistige Lösung wird mit Wasser verdünnt und abgedampft. Dabei scheidet sich ein Harz ab. Die wässerige Flüssigkeit wird nebst den darin enthaltenen Nadeln von Cholsäure von dem Harze abgegossen, und dann letzterem durch

sehr häufiges Auskochen mit Wasser der Rest der Cholsäure entzogen. *Gmelin.*

Eigenschaften. Die Cholsäure bildet sehr feine weisse Nadeln, welche beim Zusammendrücken zu schwach seidenglänzenden Nadeln zusammenkleben; sie besitzt einen durchdringenden süssen, etwas scharfen Geschmack, und röthet stark Lakmus. In kaltem Wasser sehr schwer löslich; aber leicht in Weingeist löslich.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation giebt sie viel Brenzöl, und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit.

2) Salpetersäure löst die Cholsäure unter starker Gas- und Wärme-Entwicklung. Die gelbe Lösung giebt mit Ammoniak und durch Vermischen mit Wasser einen weissen Niederschlag.

3) Kalte Schwefelsäure löst die Cholsäure ohne Zersetzung auf, und wird durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Beim Erhitzen findet wechselseitige Zersetzung statt.

Verbindungen. Die cholsauren Salze sind meist in Wasser löslich und durch einen sehr süssen Geschmack ausgezeichnet.

Nach *Demarçay* (Compt. rend. hebd. 1838. S. 201.) ist die Galle eine wirkliche Seife, bestehend aus Natron und einer eigenthümlichen fetten Säure. Wird die Galle mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so entsteht ein Natronsalz, während die fette Säure abgeschieden wird. Diese Säure ist das färbende Prinzip der Galle, ist ölartig, besitzt einen sehr bittern Geschmack, ist sehr löslich in Alkohol, aber schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Ihre Auflösung röthet Lakmuspapier, zersetzt die kohlensauren Salze, giebt neutrale Verbindungen. Sie ist Stickstoff-haltig und nicht flüchtig.

Sehr concentrirte Säuren zersetzen diese Säure in 2 Stoffe; der eine ist stickstofffrei, fest, braun, zerreiblich, besitzt einen bittern Geschmack, ist leicht in Alkohol löslich, aber unlöslich in Wasser und Aether; er ist eine neue fette Säure. Der andere ist die Substanz, welche bereits als Taurin beschrieben worden ist.

Die Alkalien und die Metalloxyde zersetzen die Galle in Ammoniak und in eine neue Fettsäure, welche sowohl in Weingeist als Aether löslich ist, sich in Wasser aber nicht löst. Sie ist Stickstoff-frei und leicht krystallisirbar.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Galle einen aus der Fettsäure der Galle und aus Bleioxyd bestehenden Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann.

Die Gallenfettsäure nennt *Demarçay* Acide choleique. Diese entspricht der Formel $N_2\,C_{41}\,H_{66}\,O_{12}$. Diese Säure zerfällt durch

Einwirkung von Säuren in Taurin und in die oben genannte neue Fettsäure, bestehend aus C_{37} H_{60} O_6, welche Acide choloïdique genannt wurde.

1 At.	Acide choleique . .	N_2 C_{41} H_{66} O_{12}
4 »	Wasser	H_8 O_4
		N_2 C_{41} H_{74} O_{16}

zerfallen in:

1 At.	Taurin	N_2 C_4 H_{14} O_{10}
1 »	Acide choloïdique . .	C_{37} H_{60} O_6
		N_2 C_{41} H_{74} O_{16}.

Sollten sich diese Untersuchungen bestätigen, so würde die *Gmelin*'sche Cholsäure für ein Zersetzungsprodukt der Galle zu halten sein, und nicht schon in derselben existiren. Die Acide choleique würde sich dann auf ähnliche Weise verhalten wie das Amygdalin.

A N H A N G.

Noch nicht genau untersuchte Säuren.

Lactucasäure. Ist von *Pfaff* in dem Safte von Lactuca virosa entdeckt worden (*Pfaff*, System der materia medica. VI. 501.). Der ausgepresste und geklärte Saft wird mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lactucasäure krystallisirt wie die Kleesäure, und besitzt einen sehr stark sauren Geschmack. Sie giebt mit neutralen Eisenoxydulsalzen einen grünen und mit Kupferoxydsalzen einen braunen Niederschlag.

Lichensäure. Diese Säure ist in dem isländischen Moose (Cetraria islandica) von *Pfaff* entdeckt worden (Schweigger's Journ. XLVII. 476.) und identisch mit der Fumar- oder Paramalealsäure. Das isländische Moos wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali macerirt, die Flüssigkeit genau mit Essigsäure gesättigt und dann durch Bleizuckerlösung gefällt. Es wird sodann filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit, in welcher lichensaures Bleioxyd enthalten, ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich reines lichensaures Bleioxyd aus, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Säure krystallisirt in farblosen, prismatischen Nadeln, und besitzt einen sehr stark sauren Geschmack. Sie verflüchtigt sich in verschlossenen Gefässen vollständig.

Schwammsäure. Ist von *Braconnot* entdeckt. (Ann. de chim. et de phys. LXXX. 273.) Sie findet sich in sehr vielen Schwämmen, theils frei, wie in Peziza nigra, theils an Kali gebunden,

wie in Hydnum hybridum, H. repandum, Boletus juglandis etc. Die Schwämme werden zerstossen und ausgepresst, der ausgepresste Saft wird bis zum Kochen erhitzt, das geronnene Eiweiss durch Filtriren getrennt, und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Die eingedampfte Masse wird mit Weingeist ausgewaschen, welcher das unreine schwammsaure Kali zurücklässt. Dieses wird in Wasser gelöst, durch salpetersaures Bleioxyd gefällt, und das schwammsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Lösung von Schwammsäure wird mit Ammoniak gesättigt und dann zur Krystallisation abgedampft. Das schwammsaure Ammoniak wird so lange umkrystallisirt, bis es vollkommen rein geworden ist; dann wird es mit einem Bleisalz gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Schwammsäure ist farblos, scharf sauer, nicht krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich. Zerfliesst an der Luft.

Boletsäure. Von *Braconnot* entdeckt. Der ausgepresste Saft von Boletus pseudoignarius wird zur Syrupsconsistenz abgedampft, und dann mit Weingeist behandelt, welcher ein weisses Salz zurücklässt. Dieses wird in Wasser gelöst und durch salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene wässrige Lösung abgedampft. Die Krystalle von Boletsäure werden in Weingeist gelöst, welcher ein Kalksalz zurücklässt, und dann der Weingeist verdunstet.

Die Boletsäure ist farblos, krystallisirt, und besitzt einen sehr stark sauren Geschmack. Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen. Sie bedarf 181 Theile Wasser von 20° und 25 Theile Alkohol zur Lösung. Sie lässt sich unverändert sublimiren. Sie schlägt Eisenoxydsalze vollständig nieder, aber nicht Oxydulsalze.

Kramersäure. $C_{10}\,H_{16}\,O_5$. Von *Peschier* in der Ratanhiawurzel (Krameria triandra) entdeckt worden (Journ. de pharm. VI. 34.). Von *Liebig* analysirt (Pogg. Ann. XX. 41.). Das wässrige Decoct der Ratanhiawurzel wird durch Leim und dann durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt und dann filtrirt. Das Filtrat wird mit Kalk übersättigt und abgedampft. Die eingedampfte Masse wird mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen, der kramersaure Kalk in Wasser gelöst und durch Bleizucker gefällt. Das kramersaure Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Kramersäure krystallisirt schwierig in luftbeständigen Nadeln, sie schmeckt stark sauer und zusammenziehend.

Caincasäure. $C_{10}\,H_{16}\,O_4{}^2/_3$ (*Liebig.* Pogg. Ann. XXI. 33.). Diese Säure ist von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt worden in der Wurzel von Chiococca racemosa (Caincawurzel). Die Wurzeln

werden mit Weingeist ausgezogen, und der Weingeist wieder überdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit kochendem Wasser ausgezogen, und die bittere Lösung mit Kalkmilch gesättigt. Dieser Niederschlag wird mit Kleesäure und Alkohol gekocht. Aus der alkoholischen Lösung schlägt sich die Caincasäure in kleinen spiessigen Krystallen nieder.

Die Caincasäure ist ohne Geruch und besitzt einen höchst unangenehmen, bittern und scharfen Geschmack. Sie bedarf 600 Theile Wasser zur Auflösung; in Alkohol ist sie viel leichter löslich. Die Auflösungen röthen Lakmuspapier. Wird die Caincasäure in stärkerer Säure gelöst, so schlägt sich aus den Lösungen nach einiger Zeit ein gallertartiger Körper nieder, und die zur Lösung angewandte Säure enthält keine Spur Caincasäure mehr.

Rocellsäure. $C_{16}\ H_{32}\ O_4$ (*Liebig.* Pogg. Ann. XXI. 31.). Von *Heeren* in der Rocella tinctoria aufgefunden (Schweigger's Journal LIX. 347.). Das Moos wird mit concentrirtem kaustischem Ammoniak ausgezogen. Die verdünnte Lösung wird mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Rocellsäure in Aether aufgelöst. Die ätherische Lösung giebt durch freiwilliges Verdunsten feine, seidenglänzende Nadeln. Die Rocellsäure ist geschmack- und geruchlos, ganz unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 130°. Angezündet brennt sie wie ein Fett, und scheint bei der trocknen Destillation dieselben Produkte, wie Fett, zu liefern. Auch die rocellsauren Salze verhalten sich wie fettsaure Salze.

Grünsäure. Von *Runge* in den Familien der Cinarocephalen, Eupatorien, Cichoraceen, Valerianeen, mehreren Umbelliferen und Plantagineen aufgefunden. Man erhält die Säure aus der Wurzel von Scabiosa succisa auf folgende Weise: Die von allen Fasern befreite Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird mit Aether vermischt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird in Wasser gelöst und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und die Flüssigkeit abgedampft. Die Säure bleibt dann in Gestalt einer gelben spröden Masse zurück, welche Lakmus stark röthet und sich an der Luft nicht verändert. Wird die Säure mit einem Alkali gesättigt, so absorbirt die Säure Sauerstoff, und die Salze nehmen eine grüne Farbe an. Säuren schlagen aus diesen Salzen ein rothbraunes Pulver nieder, welches Grünsäure ist, und mit den Alkalien grüne Salze bildet. Nach *Runge* soll die nicht oxydirte Säure 1 At. Sauerstoff weniger enthalten, als die oxydirte.

Chinovasäure. Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt (Journ. de pharm. VII. 112.) in der Rinde von China nova. Weisse leichte Flocken; schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich.

Coccogninsäure. Von *Göbel* entdeckt (Repert. VIII. 203.). Im Saamen von Daphne Gnidium. Krystallisirt, schmeckt sehr sauer.

Tanacetsäure. Von *Peschier* entdeckt. In den Blumen von Tanacetum vulgare. Krystallisirbare Säure.

Atropasäure. In Atropa belladonna. *Coniinsäure.* In Conium maculatum. *Polygalasäure.* In der Wurzel von polygala senega. *Solansäure.* In Solanum nigrum etc.

Andere noch nicht abgehandelte Säuren werden später bei den Stoffen erwähnt werden, welche zu ihrer Bildung Veranlassung geben.

NACHTRAG.

Honigsteinsäure. (S. 12.) Diese Säure wird von *Pelouze* und *Liebig* für eine Wasserstoffsäure gehalten (Annal. der Pharm. XIX. 252—257.). Ihre Formel würde dann $C_4\,O_4 + H_2$, und das im luftleeren Raume getrocknete Silbersalz $C_4\,O_4 + H_2 + Ag\,O$ sein; bei höherer Temperatur getrocknet $C_4\,O_4 + Ag$. Gegen die Formel $C_4\,O_3$ sprechen die Analysen der honigsteinsauren Salze, welche bei 100° getrocknet noch Wasserstoff enthalten. Sollte die Honigsteinsäure wirklich eine Wasserstoffsäure sein, so ist ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure sehr auffallend. Auch sind noch keine entsprechende Verbindungen von Chlor, Brom etc. bekannt. Man kann demnach immer annehmen, dass die honigsteinsauren Salze bei 100° noch 1 At. Wasser zurückbehalten.

Ueber die *Rhodizonsäure* (S. 12) vergleiche man *Liebig* in den Annal. der Pharm.

Weinsäure. (S. 25.) *Dumas* und *Liebig* (Pogg. Ann. XXXXII. 447) haben Untersuchungen mit dem Brechweinstein vorgenommen und gefunden, dass derselbe bei 220° 2 At. Wasser verliere, welche unabhängig vom Krystallwasser sind, und aus den Bestandtheilen der Säure austreten. Demnach verliert jedes Atom Säure, welches in die Zusammensetzung des Brechweinsteins eingeht, 1 At. Wasser. Die Formel des Brechweinsteins kann demnach bezeichnet werden durch:

$$C_8\,H_4\,O_8 + K\,O + Sb_2\,O_3 + H_2\,O_2.$$

statt: $$C_8\,H_8\,O_{10} + K\,O + Sb_2\,O_3.$$

Sie sind geneigt, die Weinsänre als eine eigenthümliche Wasserstoffsäure zu betrachten wie folgt:

Weinsteinwasserstoffsäure . . $C_8 H_4 O_{12} + H_8$.

Einfach weinsteinsaures Kali . $C_8 H_4 O_{12} + \left\{\begin{matrix} K_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\}$.

Weinstein $C_8 H_4 O_{12} + \left\{\begin{matrix} K \\ H_6 \end{matrix}\right\}$.

Wasserfreier Brechweinstein . $C_8 H_4 O_{12} + \left\{\begin{matrix} K \\ Sb_2 \end{matrix}\right\}$.

Mit jedem Atom Sauerstoff würden sich also 2 At. Wasserstoff der Säure verbinden. Jedenfalls ist dann die Weinsteinsäure eine Wasserstoffsäure ganz *besonderer Art.* Diese Ideen stimmen aber in gewisser Beziehung mit *Laurent*'s Ansichten über die organische Zusammensetzung (M. vergl. S. 35 u. 42). Ist die krystallisirte Weinsteinsäure $C_8 H_4 O_{12} + H_8$, so ist es sonderbar, dass Chlor gar keine Einwirkung auf die Säure ausübt. Wasserfreie Weinsäure giebt es nach dieser Ansicht nicht.

Baldriansäure. (S. 120.) Ihre Zusammensetzung ist $C_{10} H_{18} O_3$ und nicht $C_{10} H_9 O_3$.

Citronensäure. Destillationsprodukte nach *Robiquet* (Annal. de chim. et de phys. LXV. 68.). Die Versuche zeigen, dass Citronensäure, für sich allein erhitzt, Aceton liefert. Die geschmolzene Citronensäure (S. 44) ist identisch mit der Akonit- oder Equisetsäure.

Metaweinsäure. (S. 32.) Nach *Hess* (Pogg. Ann. XXXXII. 347) ist die Zuckersäure, übereinstimmend mit *Guerin-Varry*, von der geschmolzenen Weinsäure verschieden. Nach seiner Analyse entspricht sie aber $C_6 H_8 O_7$.

Aceton. *Kane* hat Untersuchungen über das Aceton bekannt gemacht (Ann. de chim. et de phys. 42—58) und folgende Verbindungen dargestellt: *Mesitylen* ($C_6 H_8$) wird erhalten durch Behandlung des Acetons mit Schwefelsäure. Dieser ölige Körper, mit Chlor behandelt, liefert $C_6 H_6 Chl_2$ und $Chl_2 H_2$, und mit Salpetersäure $C_6 H_8 O_2$. Aceton mit Chlorphosphor destillirt, liefert $C_6 H_{10} Chl_2$, die Verbindung giebt mit Kali $C_6 H_{10} O$. Iodphosphor liefert $C_6 H_{10} Id_2$, und bei Ueberschuss von Iod auch noch $C_6 H_{10} O + P_2 O$. Mit Schwefelsäure giebt Aceton 2 Verbindungen, $C_6 H_{10} O + S O_3$ und $C_6 H_{10} O + 2 S O_3$. Diese Säuren besitzen die Sättigungscapacität der Benzoeschwefelsäure. Mit Salpetersäure liefert Aceton $C_6 H_{10} + N_2 O_4$, und mit Chlor $C_6 H_6 O_2 Chl_4$. Diese Chlorverbindung wird durch Alkalien in eine Säure $C_6 H_8 O_4$ und in Chlormetall zerlegt. Durch Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Aceton entstehen noch 2 neue Säuren. Aceton wird Mesitalkohol genannt.

INDIFFERENTE, STICKSTOFF-FREIE,

ORGANISCHE VERBINDUNGEN

und

DEREN ZERSETZUNGSPRODUKTE.

Im Pflanzenreiche finden sich organische Verbindungen, welche Stickstoff-frei sind, sich weder durch einen bestimmt sauren, noch deutlich basischen Charakter auszeichnen, und desshalb indifferent genannt werden. Gänzlicher Indifferentismus kommt jedoch diesen Stoffen nicht zu, und die meisten besitzen die Eigenschaften sowohl schwacher Säuren, als schwacher Basen.

Die hierher gehörigen Verbindungen zeichnen sich aus, entweder durch einen grossen Gehalt an Sauerstoff, oder durch einen grossen Gehalt an Wasserstoff.

Die sauerstoffreichen, indifferenten, organischen Verbindungen enthalten:

a. den *Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie im Wasser.*

b. den *Wasserstoff in*, jedoch nur unbedeutend, *grösserer Menge*, als nöthig wäre, den gleichzeitig vorkommenden *Sauerstoff in Wasser umzuwandeln.*

Die wasserstoffreichen Verbindungen enthalten:

a. *Kohlenstoff* und *Wasserstoff.*

b. *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Sauerstoff*; und zwar letztere zwei Stoffe in einem Verhältnisse, in welchem der *Wasserstoff bei weitem überwiegend über den Sauerstoff ist*, wenn nämlich von den Atom-Verhältnissen und nicht von dem prozentischen Gehalte ausgegangen wird.

Sauerstoffreiche Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser enthalten.

H o l z f a s e r.

Pflanzenfaser.

$C_{12}\ H_{16}\ O_8$.

100 Theile C 52,53. H 5,69. O 41,78.

Das Holz wurde von *Gay-Lussac* und *Thenard* und von *Prout* untersucht. Die Untersuchungen von *Gay-Lussac* und *Thenard* haben

bewiesen, dass die reine Holzfaser von allen Holzarten gleiche Zusammensetzung besitze. Das zur Analyse angewandte Holz war bei + 100° getrocknet.

Vorkommen. Die Holzfaser findet sich nur im Pflanzenreiche; sie ist aus Zellen oder Gefässen zusammengesetzt und repräsentirt bei den Pflanzen das Knochenskelett der Thiere. Die festeren Theile des Pflanzenreichs bestehen grösstentheils aus Holzfaser, und das gewöhnliche Holz enthält in 100 Theilen 95—97 Theile reine Holzfaser.

Bildung. Die Holzfaser konnte künstlich noch nicht hervorgebracht werden.

Darstellung. Die Holzarten enthalten, wie angegeben wurde, 95—97 % Faser. Das Uebrige besteht aus Gummi, Gerbsäure, Pflanzensäuren, Extractivstoff, Harzen etc. Diese Stoffe sind theils in Wasser, theils in Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Die reine Holzfaser wird daher gewonnen, wenn das Holz mit den genannten Auflösungsmitteln so lange einzeln behandelt wird, bis sie nichts mehr aus dem Holze auflösen. Das Zurückbleibende stellt die reine Holzfaser dar. Ist sie noch gefärbt, wie z. B. die Faser des Hanfes, Flachses etc., so wird sie gebleicht. Diess geschieht entweder durch abwechselndes Einweichen in alkalische Lauge und Aussetzen an die Luft (Rasenbleiche), oder durch Einwirkung von Chlor (künstliche Bleiche, Chlorbleiche). Bei der Rasenbleiche wird durch den Einfluss der Luft der, sowohl in Wasser als in wässrigem Alkali, unlösliche Farbstoff oxydirt, erlangt dadurch schwach saure Eigenschaften und zugleich die Fähigkeit, sich in einer alkalischen Flüssigkeit aufzulösen. Diese Neigung des Farbstoffs sich zu oxydiren, wird durch die Anwesenheit von Alkali vergrössert, wesshalb der in Alkali eingetauchte Faserstoff, ohne vorhergegangenes Auswaschen, dem Lichte und der Luft ausgesetzt werden muss. Nach mehreren Tagen wird der Stoff in reinem Wasser ausgewaschen, wodurch ein Theil des oxydirten Farbstoffs, welcher sich mit dem Alkali verbunden hat, aufgelöst wird. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis die Faser vollkommen weiss geworden ist. Zuletzt wird, um die Erdsalze, welche sich auf den Fasern abgesetzt haben, aufzulösen, zum Auswaschen Wasser angewandt, zu dem ein wenig Säure gesetzt worden ist (Sauerwasser). Das Bleichen mittelst Chlor beruht darauf, dass durch die Einwirkung des Chlors entweder dem Farbstoff Wasserstoff entzogen, und dadurch ein neuer, nicht mehr gefärbter Körper gebildet wird, welcher sich in Wasser oder alkalischem Wasser auflöst; oder, indem Wasser zerlegt wird, der Wasserstoff sich mit dem Chlor und der Sauerstoff

mit dem Farbstoff sich vereinigt, und denselben in den löslichen Zustand überführt. Das Chlor wird als Gas, in seiner wässrigen Lösung, und als Chlorkalk (eine Verbindung von unterchlorigsaurer Kalkerde mit Chlorcalcium), Chlornatron etc. angewandt. Bis jetzt ist noch nicht untersucht, ob der durch Chlor gebleichte Faserstoff Chlor zurückbehält, d. h. ob der durch Chlor gebleichte Stoff eine Chlorverbindung darstellt; der lang anhaltende Geruch, den die durch Chlor gebleichten Stoffe behalten, scheint jedoch dafür zu sprechen. Jedenfalls müssen die Stoffe, nach der Bleichung, in reinem Wasser sehr lange ausgewaschen werden, um die vorhandene Salzsäure zu entfernen. Das Bleichen des Faserstoffs geschieht in der Regel im gesponnenen oder gewobenen Zustande.

Eigenschaften. Die reine gebleichte Pflanzenfaser ist weiss, faserig, geruch- und geschmacklos. Ihr äusseres Ansehen und die sonstige Beschaffenheit ist aber sehr verschieden. Diese Verschiedenheit wird durch die Innigkeit bedingt, mit welcher die Fasertheile mit einander verbunden sind. Die Härte der Hölzer steht in geradem Verhältnisse mit der Festigkeit, mit welcher die Faser mit einander vereinigt. Besonders hart sind die eigentlichen Holzarten, besonders das Eben-, Quajak- und Eichenholz. Dann die Saamenhülle der Steinfrüchte und Nüsse, die Knoten der Gräser, welche Substanzen sich auch dadurch auszeichnen, dass sie äusserst schwierig nach den verschiedenen Richtungen spaltbar sind. Bei weitem weniger innig ist die Faser in den leicht spaltbaren Hölzern (Cedern-, Fichtenholz), in den Halmen der Gräser, in den Stengeln der krautartigen Gewächse, im Flachs, Hanf etc. mit einander verbunden. Schon von Natur getrennt ist die Faser der Baumwolle und der Saamenwolle überhaupt.

Die Holzfaser ist in Wasser, Alkohol, Aether etc. unlöslich. Obgleich das spez. Gewicht derselben zwischen 1,45 — 1,53 liegt, also die Hälfte schwerer ist als Wasser, so hat doch das gewöhnliche Holz die Fähigkeit, auf dem Wasser zu schwimmen, welche Eigenschaft von der Luft herrührt, welche in den Gefässen der Holzfasern sich befindet. Diese Luft kann durch längeres Kochen der Holzspäne in Wasser entfernt werden.

Zersetzungen. 1) Die Holzfaser ist in vollkommen trockner Luft, in vollkommen luftfreiem Wasser, so wie in luftfreien Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In den Braunkohlenlagern finden sich Holzstämme vor, begabt mit allen Eigenschaften eines gesunden, frisch gefällten Holzes. Die Holzsärge der ägyptischen Mumien bestehen heute noch aus unverändertem Holze. Holzstämme, welche lange Zeit in tiefem Wasser gelegen, haben gar keine Veränderung erlitten.

2) Wirken Wasser und Luft gleichzeitig auf Holz ein, und ist zugleich dem Lichte der Zutritt gestattet, so wird die Holzfaser langsam verändert; sie geht zuerst in eine weichere, breiartige, noch faserige Masse über (Papierzeug), und wird zuletzt in eine moderartige Masse verwandelt. Je mehr Luft mit dem feuchten, bereits in Zersetzung begriffenen Holze in Berührung kommt, desto schneller geht dieselbe von Statten. Diese Zersetzung besteht darin, dass Sauerstoffgas absorbirt und in Kohlensäuregas verwandelt wird; dabei wird die Holzfaser fortwährend in neue Verbindungen übergeführt, welche zum Theil in Wasser löslich, aber bis jetzt noch nicht untersucht worden sind. Geht die Zersetzung nur langsam von statten, d. h. gelangt der Sauerstoff nur sparsam zum sich zersetzenden Holze, so tritt oft ein Stadium der Zersetzung ein, in welchem die zersetzte Holzfaser die Fähigkeit besitzt, zu phosphoresciren; diese weisse, morsche Substanz wird Scheinholz genannt. Nach Untersuchungen von *Saussüre* wird aller Sauerstoff, welcher absorbirt wird, in Kohlensäure umgewandelt, und es kommt also in dieser Beziehung die Zersetzung mit der des Gerbstoffs (S. 64) überein. Schwach befeuchtete Holzspäne geben auch bei abgehaltener Luft Kohlensäure. Wird Holz längere Zeit mit Wasser gekocht, so finden sich im Wasser lösliche Stoffe vor. Wird das Holz an der Luft getrocknet und dann wieder mit Wasser ausgekocht, so zeigen sich in demselben abermals organische Stoffe.

Ein eigenthümlicher Zerstörungsprozess findet bei der Braun- und Steinkohlenbildung statt, bei welcher nach und nach der Sauerstoff und Wasserstoff grösstentheils verschwinden, und der Kohlenstoff in demselben Verhältnisse relativ vergrössert wird. (S. Kohle.)

3) Wird das Holz auf 100 — 120° erhitzt, so erleidet es keine Veränderung; enthält es Wasser mechanisch beigemengt, so entweicht dieses vollständig. Wird es stärker erhitzt, so wird es zuerst braun und nimmt einen brenzlichen Geruch an, bald darauf entwickeln sich brennbare Gase, welche sich entzünden und mit Flamme verbrennen, während Kohle abgeschieden wird, welche, wenn die Flamme verschwunden, gleichfalls verbrennt. Bei der trocknen Destillation entwickelt die Holzfaser, ohne Schmelzung, eine grosse Menge gasförmiger, flüssiger und theerartiger Produkte, während als Rückstand eine nicht unbedeutende Menge Kohle in Gestalt des Holzes, welches angewandt wurde, bleibt. Diese Zersetzung beruht darauf, dass bei einer höheren Temperatur die Bestandtheile des nicht flüchtigen Holzes auf die Weise sich zu vereinigen streben, dass flüchtige Verbindungen gebildet werden. Die Substanzen, welche entstehen, sind aus Kohlenstoff und Wasserstoff, aus Sauerstoff und Wasserstoff, und aus Kohlenstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt. Da jedoch der vorhandene Wasserstoff und Sauerstoff nicht hinreicht, um den vorhandenen Kohlenstoff in die genannten Verbindungen überführen zu können, so bleibt ein Theil Kohle als solche zurück. (M. vergl. trockne Destillation.)

4) Concentrirte Salpetersäure färbt die Holzfaser gelb. Nach einiger Zeit wird aber dieselbe vollständig zerstört; es entsteht eine pulverige Masse, die sich grösstentheils in Kleesäure verwandelt. Zugleich soll Stärkmehl, Gummi und Aepfelsäure gebildet werden.

5) Chlor und Brom scheinen die Holzfaser nicht zu verändern.

6) Wird die Holzfaser im zerkleinerten Zustande, oder Leinwand, in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, und dann die, einige Zeit gestandene, syrupsdicke Masse mit Wasser verdünnt, so hat sich die Holzfaser vollständig in Gummi verwandelt, welches durch längere Digestion in Traubenzucker übergeführt werden kann; nebenbei entsteht noch eine eigenthümliche Säure, welche Holzschwefelsäure genannt worden ist, aber wahrscheinlich aus zersetztem Holz und Unterschwefelsäure besteht (*Braconnot.* Annal. de chim. et de phys. XII. 185.). Es ist jedoch anzunehmen, dass dieselbe Säure auch durch Behandlung von Gummi und Zucker mit Schwefelsäure gebildet werden kann, besonders wenn berücksichtigt wird, dass das Holz selbst bei der Bildung dieser Säure in Gummi und Traubenzucker übergeführt wird. Wird Holz mit Schwefelsäure erhitzt, so entweichen schweflige Säure, Wasser und Kohlensäure. Das Holz wird mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, augenblicklich geschwärzt, ohne Zweifel, weil durch die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser aus den Bestandtheilen des Holzes Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbunden, und dadurch eine Kohlenstoff-reichere, schwarz gefärbte Verbindung gebildet wird. Diese letzte Verbindung besitzt die Fähigkeit, sich in Schwefelsäure aufzulösen und dieselbe schwarz zu färben.

7) Durch concentrirte Salzsäure und salzsaures Gas wird die Holzfaser geschwärzt. Verdünnte Salzsäure scheint keine Einwirkung zu zeigen. Verdunstet aber dieselbe auf der Faser ab, so wird die letztere so mürbe, dass sie zwischen den Fingern zu Pulver gerieben werden kann.

8) Wird eine verdünnte Auflösung von Kali mit der Holzfaser (Leinwand, Holzspäne) längere Zeit gekocht, so entsteht bei abgehaltener Luft humussaures Kali; ob bei Zutritt der Luft auch zugleich Ameisensäure gebildet wird, ist nicht untersucht. Nach

Braconnot soll sich zugleich Essigsäure bilden. Wird diese Operation in einer Retorte vorgenommen, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Wird nach den Untersuchungen von *Gay-Lussac* Holzfaser (Baumwolle) mit dem 5fachen Gewicht Kalihydrat zusammengeschmolzen, und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und ohne Schwärzung der Masse, eine nicht unbedeutende Menge kleesaures Kali. (Pogg. Ann. XVII. 172.).

Verbindungen der Holzfaser. Die Holzfaser besitzt die Fähigkeit, einige Salze mit schwacher Basis, wie Alaunerde-, Eisenoxyd- etc. Salze, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, in saure und basische Verbindungen zu zerlegen. Die basischen unlöslichen Verbindungen vereinigen sich mittelst Adhäsion mit der Faser, während die sauren in der Auflösung bleiben. Ebenso besitzt sie die Fähigkeit andere aufgelöste, sowohl organische als unorganische, Stoffe dem Auflösungsmittel zu entziehen, und sich innig, jedoch nur mechanisch, mit denselben zu verbinden. Die Holzfaser verschiedener Pflanzen verhält sich jedoch in dieser Beziehung verschieden. So entzieht die Baumwollenfaser manche aufgelöste Stoffe dem Auflösungsmittel, welche der Faserstoff von Hanf oder Flachs nicht aufzunehmen vermag. Sind die Stoffe, welche sich mit dem Faser verbinden, gefärbter Natur, so ertheilen sie diese Farbe auch dem Faserstoff. Vermag der Faserstoff den aufgelösten Farbstoff dem Auflösungsmittel nicht zu entziehen, so erhält er oft diese Eigenschaft, wenn er zuvor mit einer Salzlösung in Berührung gebracht wird, durch Zersetzung auf die eben angegebene Weise. Es ist aber dann das basische, mit dem Faserstoff verbundene, unlösliche Salz, welches die Entziehung des Farbstoffs, und dadurch die Färbung der Faser veranlasst. (Beizen s. Farbstoffe.)

Die Stämme, Aeste und Zweige der Bäume und Sträucher sind von Aussen mit der Rinde bedeckt. Unter dieser liegt der Bast, unter diesem der Splint, dann kommen einige Lagen des zuletzt gebildeten jungen Holzes, dann folgt das eigentliche Holz, welches die Masse des Stammes ausmacht. Rinde, Bast, Splint und Holz scheinen im reinen Zustande chemisch nicht verschieden zusammengesetzt, und gehen auch unmittelbar in einander über. Unter der Rinde entsteht in jedem Jahr neuer Bast, dieser geht in Splint und der Splint in Holz über, und der Unterschied besteht nur darin, dass die Fasern sich immer dichter mit einander vereinigen, wesshalb auch das Holz, welches im Innern des Stammes vorkommt, am härtesten ist, und desshalb Kernholz genannt wird.

Wird das Holz nach dem Querschnitt des Stammes durchschnitten, so bemerkt man auf der Querschnittsfläche ausser den Längenfasern noch die sogenannten Spiegelfasern, welche strahlenförmige, vom Kern gegen die Rinde auslaufende Streifen bilden. Wie schon bemerkt wurde, bilden die Längenfasern die eigentlichen Gefässe, in denen die Säfte des Baumes enthalten sind, welche auf dem Querdurchschnitt des Holzes in Gestalt unzähliger Poren erscheinen. Die Verschiedenheit der Porosität bedingt das verschiedene spez. Gewicht der Holzarten. Das Holz ist um so leichter spaltbar nach der Längenrichtung, je weniger die Längenfasern durch Spiegelfasern und Knoten unter einander verbunden sind. Die faserige Textur begründet das Reissen und Springen des Holzes. Dieses erfolgt immer von Aussen nach Innen, indem die äussern Theile, welche am meisten Wasser enthalten, dasselbe durch Verdunstung verlieren, und sich in demselben Verhältnisse die Längenfasern zusammenziehen. In Beziehung auf die Härte lassen sich die Holzarten in harte, halbharte und weiche eintheilen. Harte Hölzer sind: Buchsbaum, Erlenbaum, Eiche, Ulme, Rothbuche, Weissbuche, Nussbaum, Pflaumenbaum, Birnbaum, Kastanienbaum etc.; halbhart sind: die Esche, Ahorn, Akazie, Vogelbeerbaum, Vogelkirsche, Lerche etc.; weiche Hölzer sind: die Fichte, die Weisstanne, Linde, Espe, Weide etc.

Der Saft, welcher in den Poren des Holzes enthalten ist, bedingt hauptsächlich, unter Einfluss von Luft, Wärme und Feuchtigkeit, die leichte Zerstörung des Holzes. Dieser Saft ist nämlich eine wässrige Auflösung von Gummi, Zucker, Gerbstoff, verschieden gefärbten Verbindungen (Farbstoffen) und ähnlichen Substanzen, welche besonders in ihrem gemengten Zustande sehr leicht in Fäulniss übergehen, und diese auch auf die Holzsubstanz selbst übertragen. Diese Zersetzung geht um so schneller von Statten, je mehr Holzsaft in dem Holze enthalten, also besonders bei dem im Frühjahr gefällten Holze, je feuchter und wärmer die Lufttemperatur ist, je länger das Holz auf feuchten Stellen oder solchen Stoffen verweilt, welche leicht Feuchtigkeit anziehen und dieselbe zurückbehalten, und je weniger die Bedingungen gegeben sind, unter welchen das noch feuchte Holz schnell austrocknen kann.

Soll daher das Holz lange aufbewahrt werden, und ist dasselbe namentlich bestimmt, dem Einfluss der Witterung etc. ausgesetzt zu sein, wie z. B. das Bauholz, so muss vor allen Dingen das Holz solchen Operationen unterworfen werden, dass die im Holzsaft vorkommenden gährungsfähigen Stoffe entweder entfernt, oder in einen solchen Zustand gebracht werden, dass sie die Gährungsfähigkeit verlieren. Die Entfernung geschieht theils durch

Auswaschen mit kaltem und heissem Wasser, theils durch Wasserdämpfe. Das letztere Mittel ist das wirksamste, und bei jeder Holzart, es mag frisch oder schon längere Zeit gefällt sein, anwendbar; während das Auswaschen mit kaltem Wasser seine Wirksamkeit besonders nur auf frisch gefälltes Holz erstreckt. Durch starkes Austrocknen bei höherer Temperatur bis zu anfangender Zersetzung können die im Holzsaft vorkommenden Stoffe in einen Zustand übergeführt werden, in dem sie nicht mehr in die Fäulniss übergehen. Wird das Holz sogleich, nachdem es getrocknet, mit einem passenden Firniss überzogen, so kann es vollkommen dem Einfluss der Witterung widerstehen. Auch durch Eintauchen in Sublimatlösung oder in Kreosotwasser kann das Holz vor der Zersetzung geschützt werden. Es versteht sich von selbst, dass Holz, welches vollständig seine Feuchtigkeit und seine löslichen Stoffe verloren, dem sogenannten Schwinden nicht mehr ausgesetzt sein kann, indem diese Erscheinung allein nur durch Verdunstung des natürlichen Wassers bedingt wird.

Bei Anwendung des Holzes als Brennmaterial ist nicht allein der reine Faserstoff zu berücksichtigen, sondern auch die übrigen im Holzsafte vorkommenden, brennbaren, organischen Stoffe. Obgleich die Holzfaser sämmtlicher Hölzer gleiche Zusammensetzung haben, so werden dennoch gleiche Volumina verschiedener Hölzer eine verschiedene Wärmemenge entwickeln, nicht allein, weil das spez. Gew. derselben verschieden ist, sondern weil die verschiedenen Holzarten eine verschiedene Menge organischer Stoffe enthalten. Um daher den eigentlichen Brennwerth der Hölzer bestimmen zu können, ist es nöthig, das spez. Gewicht derselben und die Zusammensetzung des ganzen, nicht mit Auflösungsmitteln behandelten, Holzes zu kennen. In letzter Beziehung wurde von *Petersen* und *Schödler* eine weitläufige Untersuchung vorgenommen, deren Resultate sich in den Annal. der Pharmaz. XVII. 138 vorfinden.

Ueber das spez. Gewicht des lufthaltigen Holzes durch Messen des Cubik-Inhaltes genau parallelepipedisch gehobelten Holzes und Wägen desselben hat *Karmarsch* (Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien XVIII. 120—123) Versuche mitgetheilt. Dasselbe wechselt zwischen 0,387 bis 1,263.

Ueber die Wärme, welche verschiedene rohe Hölzer bei gleichen Gewichten entwickeln, hat *Rumford* Versuche angestellt. Es versteht sich von selbst, dass dieselbe, unter übrigens gleichen Bedingungen, in geradem Verhältniss zu der Menge Sauerstoff steht, welche von den brennbaren Körpern aufgenommen wird.

Nach *Rumford* erhitzt 1 Pfund lufttrocknes Holz:

der Eiche . . .	29,7	Pfund Wasser von 0—100°.
der Ulme . . .	30,3	» » » » »
des Kirschbaums .	33,3	» » » » »
der Esche . . .	33,7	» » » » »
der Buche . . .	33,7	» » » » »
der Tanne . . .	34,0	» » » » »
der Linde . . .	34,8	» » » » »
der Birke . . .	34,8	» » » » »

Da das lufttrockne Holz noch 15 — 25 % Wasser enthält, dieses Wasser aber bei 100° vollständig verliert, so wird das bei dieser Temperatur ausgetrocknete Holz eine verhältnissmässig grössere Wärmemenge bei seiner Verbrennung entwickeln, nicht allein, weil der eigentliche Brennstoff vermehrt, sondern weil zur Bildung des Wassergases keine Wärme gebunden wird.

Nach Dr. *Schleiden* (*Wiegmann*'s Archiv. 1838. 59—64.) besteht die Holzfaser aus 3 verschiedenen Stoffen, nämlich: 1) aus dem sogenannten Zellenmembran, welches sich durch kurzes Kochen in Aetzkalilauge nicht zu verändern scheint; 2) aus den primären Ablagerungen auf dasselbe, welche durch Kochen mit Aetzkali unter Entwicklung von Kohlensäure in Stärkmehl übergeführt werden (S. Stärke); und 3) aus den secundären Ablagerungen, welche bei gleicher Behandlung, wie es scheint, ohne Entwicklung von Kohlensäure, in einen Stoff übergeführt werden, der von Iod braun gefärbt wird.

Holzschwefelsäure.

Von *Braconnot* entdeckt (Ann. de chim. XII. 185.).

Bildung. Ist bereits S. 298 erwähnt worden.

Darstellung. Leinwand wird nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht. Die erhaltene Syrup-artige Masse wird mit Wasser verdünnt, und die verdünnte Lösung so lange gekocht, bis der Traubenzucker gebildet ist. Sodann wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt und das aufgelöste holzschwefelsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die wässrige Lösung von Zucker und Holzschwefelsäure wird bei sehr mässiger Wärme zur Syrupsdicke abgedampft, und dann mit Weingeist vermischt, welcher die Säure aufnimmt und den Zucker grösstentheils zurücklässt. Die weingeistige Lösung wird gleichfalls verdunstet, und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher die Säure aufnimmt und den Zucker gänzlich zurücklässt. Durch Verdunstung des Aethers wird die Säure gewonnen.

Eigenschaften. Die Auflösung der Holzschwefelsäure in Aether ist gelb, und hinterlässt nach dem Verdunsten eine fast farblose, starke Säure, welche die Zähne stark angreift, nicht krystallisiren kann und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Bei einer Temperatur, welche 20° übersteigt, fängt sie an, sich zu bräunen, und bei einer Temperatur etwas unter 100° wird sie zersetzt und nimmt eine schwarze Farbe an, unter starker Entwicklung von schwefliger Säure. Wird sie dann mit Wasser verdünnt, so bleibt ein kohliger Rückstand, und in der Auflösung findet sich Schwefelsäure.

Die Holzschwefelsäure scheint mit allen Basen lösliche Salze zu bilden.

Thenard hält die Holzschwefelsäure für eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer vegetabilischen Substanz.

Mark der Pflanzen.

Medullin.

In der Mitte der Stengel vom Flieder, so wie an der Grundfläche der Höhlung jedes Zwischenknotens der Grasarten befindet sich eine eigenthümliche Substanz, welche Mark oder Medullin genannt worden ist. Nach *Raspail* (dessen System der Chemie org. Körper, übersetzt von *Wolff*. 1834. S. 215.) ist das Mark das durch die Vegetation erschöpfte Zellgewebe, dem alle ursprünglich in seinen Zellen verborgenen, die Organisation vorbereitenden Substanzen entzogen worden sind; es ist Holz auf seinen reinsten Zustand gebracht, d. h. allein aus den Wänden seiner Zellen und Gefässe bestehend.

Pollenin.

Der Staub, welchen die Staubbeutel, wenn sie auseinander platzen, auf die Narbe der jungen Frucht streuen, wird Pollen genannt. Wird dieser Staub verschiedener Pflanzen, z. B. des sogenannten Bärlapsaamens, nach *Buchholz* und *John* mit Wasser, Weingeist und zuletzt mit einer Kalilauge behandelt, so bleiben ohngefähr 89,5 % Pollenin zurück. Diess ist in Wasser, Weingeist, wässrigen Säuren und Alkalien unlöslich, lässt sich leicht entzünden, und besitzt die Fähigkeit, in feuchtem Zustande, der Luft ausgesetzt, zu faulen und den Geruch nach altem Käse anzunehmen. Bei der trocknen Destillation giebt es Ammoniak; enthält also Stickstoff. Nach *Raspail* (l. c. 306) ist das Pollenin eine Kleber-artige Substanz. Nach einer Analyse von *Macaire-Princep* besteht das Pollenin des Lycopodiums aus C 50,20, H 8,6, O 39,2 und das der Ceder aus C 40,00, H 11,7, O 48,3; wäre demnach Stickstoff-frei. Mit Salpetersäure behandelt, bildet das Pollenin Kleesäure und künstliches Bitter.

F u n g i n.

Werden die vegetabilischen Schwämme ausgepresst und dann mit den verschiedenen Auflösungsmitteln behandelt, so bleibt eine ungefärbte, weiche, wenig elastische, im trocknen Zustande schwarze, harte, geschmacklose Masse zurück, welche Fungin genannt worden ist. Dieses Fungin enthält wie das Pollenin etwas Stickstoff, und kann nicht wie das Holz durch Schwefelsäure in Zucker verwandelt werden.

K o r k.

Suberin.

Die todte Rinde der Korkeiche (Quercus Suber) ist im Handel unter dem Namen Kork bekannt. Diese Rinde unterscheidet sich wesentlich von der Rinde der übrigen Bäume; diese wird gewöhnlich, wenn sie mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien behandelt wurde, für Holzfaser gehalten, obschon es aus den physischen und chemischen Verhältnissen, namentlich aus der Bildung der Korksäure bei der Behandlung mit Salpetersäure (doch sollen leinene Lumpen und Papier gleichfalls Korksäure liefern), sich als wahrscheinlich ergiebt, dass die Rinde in mancher Beziehung vom Holze verschieden sei. Bis jetzt fehlen noch analytische Untersuchungen über die reine Rindensubstanz verschiedener Bäume.

Die eigentliche Korksubstanz wird erhalten, wenn der Kork im geraspelten Zustande mit den verschiedenen Auflösungsmitteln auf gleiche Weise behandelt wird, wie das Holz. Es bleiben dann nach *Chevreul* 0,7 Theile Korksubstanz oder Suberin zurück. Das Ansehen dieser Substanz ist von dem des Korks nicht verschieden. Das Suberin ist leicht entzündlich, brennt unter Aufblähen mit klarer, leuchtender Flamme, und hinterlässt eine lockere Kohle.

Bei der trocknen Destillation wird ausser den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten auch noch Ammoniak erhalten.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert der Kork eigenthümliche Produkte. Ausser Kleesäure entstehen Korksäure und eine harzige Substanz. Von 100 Theilen gewöhnlichem Kork erhielt *Chevreul* 14,72 Harz, 16,00 Kleesäure, 14,40 Korksäure. Ausserdem entsteht noch eine gelbe bittere Substanz. Schwefelsäure schwärzt den Kork; er wird aber nicht wie das Holz in Gummi und Traubenzucker verwandelt.

Nach *Boussingault* entzieht der Aether dem Kork ein in gelben Nadeln krystallisirbares Harz, Korkharz, bestehend aus C 82,4, H 11,1, O 6,5, welches durch Behandlung mit Salpetersäure in Kleesäure und in eine wachsähnliche Substanz verwandelt wird

Die reine Korksubstanz ist in Kali und Ammoniak zum Theil löslich. Der unauflösliche Theil besteht aus Holzfaser und Harz. Wird die alkalische Lösung durch Säuren zersetzt, so fällt ein brauner Körper zu Boden, welcher durch Salpetersäure in Korksäure verwandelt wird. Demnach scheint der in Alkali lösliche Theil der Rinde die Bildung der Korksäure zu veranlassen, was auch mit *Chevreul*'s und *John*'s Beobachtungen übereinstimmt.

Nach *Raspail* (dessen organische Chemie. S. 216) ist der Korkstoff ganz dieselbe Substanz wie das Holz. Die abweichenden Verhältnisse, namentlich die Bildung der Korksäure, sollen von fremdartigen Stoffen, welche dem Korke nicht vollständig entzogen werden können, herrühren. Nach dieser Ansicht müsste der rohe Kork eine grössere Menge Korksäure liefern als der gereinigte, was aber nach *Chevreul*'s Versuchen nicht der Fall ist.

Korksäure.

Acidum subericum.

Wasserfrei, nur in Verbindung mit Salzbasen, $C_8 H_{12} O_3$.
Hydrat $C_8 H_{12} O_3 + aq.$
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 79,04. $O = 100$. 986,373.
100 Theile C 61,75. H 7,98. O 30,27.

Von *Bussy* (Journ. de pharm. Août. 425) und *Boussingault* (Journ. de chim. medic. 1836. 230) analysirt. Von *Brugnatelli* entdeckt und von *Bouillon-Lagrange* und *Brandes* näher untersucht. Die Analysen beider Chemiker stimmen mit einander überein.

Vorkommen. Ist noch nicht in der Natur angetroffen worden.

Bildung. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Kork und die Rinde anderer Bäume.

Darstellung. 1 Theil geraspelter oder fein geschnittener Kork, oder auch Rinde von andern Bäumen wird in einer Retorte mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,26 spez. Gewicht übergossen, und damit so lange digerirt, als sich noch Stickoxydgas entwickelt, während die übergegangene Säure fortwährend in die Retorte zurückgegossen wird. Die Masse schwillt auf, wird weiss und löst sich nach und nach auf; zugleich scheidet sich ein wachsartiges Fett ab, welches im geschmolzenen Zustande auf der Flüssigkeit schwimmt. Ist die Zersetzung von Statten gegangen, so wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschaale ausgegossen und im Wasserbade unter beständigem Umrühren zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bis zur Syrupsdicke abgedampft. Die eingedampfte Masse wird mit einer grossen Menge kochenden Wassers vermischt, und mit demselben einige Zeit digerirt. Es scheidet sich eine wachsartige Substanz, welche auf der Flüssigkeit schwimmt, und

ein holziger Körper, welcher zu Boden fällt, ab. Ist die Flüssigkeit erkaltet, so wird sie filtrirt, und so weit abgedampft, bis sich beim Erkalten pulverförmige, weisse Korksäure abzusetzen beginnt. Ausser Korksäure wird auch Kleesäure gebildet. Die pulverförmige Säure wird in kochendem Wasser gelöst; aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Säure während des Erkaltens ab. Um sie vollkommen zu reinigen, wird sie einer vorsichtigen Sublimation unterworfen.

Eigenschaften. Die Korksäure ist weiss und besitzt einen schwach sauren Geschmack. Nach *Brandes* schmilzt die aus der wässrigen Lösung abgeschiedene Säure bei 54° und geht bei 52° wieder in den festen Zustand über, wobei sie zu krystallinischer Masse gesteht. Nach *Bussy* liegt ihr Schmelzpunkt bei 124°, und verliert bei dieser Temperatur, wenn sie zuvor bei 100° getrocknet worden, nichts an Gewicht. Wird sie über 124° erhitzt, so destillirt sie nach Art der fetten Säuren über. Ist die Säure nicht rein, sondern gelb, so ist das erste Destillat schmutzig rosenroth, das folgende rein, und das letzte wieder unrein und gelb; zugleich bleibt ein kohliger Rückstand. *Berzelius* vermuthet (Lehrb. der Chemie. 4e Aufl. VIII. 48), dass die Korksäure 2 Verbindungen mit Wasser bilden könne, von denen die eine bei 54° schmelze, dabei einen Theil Wasser verliere und in die bei 124° schmelzende Säure übergehe. Die durch Destillation gewonnene Säure enthält 1 At. Wasser. Die Säure ist in kochendem Wasser leichter löslich als in kaltem, wesshalb eine gesättigte heisse Lösung während des Erkaltens einen weissen Niederschlag von Korksäure liefert. Nach *Brandes* lösen 100 Theile Wasser von 9° 1 Theil Säure auf. Kochendes Wasser bedarf nicht ganz 2 Theile (1,87) zur Auflösung. Auch in Alkohol und Aether löslich. Mit Fetten in allen Verhältnissen zusammenschmelzbar.

Zersetzungen. Wird mit Kalk innig gemengte Korksäure einer trocknen Destillation unterworfen, so entsteht unter andern Produkten auch ein flüchtiges Oel, Suberon.

Korksaure Salze.

Die korksauren Salze schmecken sauer, salzig, werden von Säuren gefällt und durch Glühen zerstört, wobei ein Theil Säure unzersetzt sublimirt. Das Kalisalz krystallisirt nur undeutlich; es ist in Wasser leicht löslich; schmilzt in höherer Temperatur vor seiner Zersetzung. Das Natronsalz krystallisirt deutlich; ebenso das Ammoniaksalz, welches sublimirbar ist. Die korksauren alkalischen Erden sind pulverförmig und in Wasser schwer löslich. Die

schweren Metallsalze sind, mit Ausnahme des Mangansalzes, in Wasser unlöslich.

Die Korksäure kommt in ihren Eigenschaften sehr mit der Benzoesäure und der Fettsäure überein, und enthält gleichfalls 3 At. Sauerstoff. Ihre Zusammensetzung kommt am nächsten der Buttersäure.

1 At. Buttersäure . $C_7\,H_{12}\,O_3$.
1 » Korksäure . $C_8\,H_{12}\,O_3$.

Die Buttersäure würde demnach nur 1 At. Kohlenstoff mehr enthalten. S. 135 u. 151 ist angegeben worden, dass Talgsäure und Oelsäure, durch Salpetersäure zersetzt, eine eigenthümliche Säure liefern. Nach *Laurent*'s Untersuchungen entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Talgsäure und Oelsäure neben 5 — 6 verschiedenen Säuren eine nicht unbedeutende Menge Korksäure (Ann. de chim. et de phys. 1837. Oct. 154 — 181). Demnach wäre wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fenchel- und Anisöl (S. 191) nicht Benzoesäure, sondern Korksäure gebildet werde, und es verdient demnach dieser Gegenstand eine noch nähere Untersuchung. Auch mit der Essigsäure kann die Korksäure verglichen werden.

1 At. Essigsäure . $C_4\,H_6 + O_3$.
1 » Korksäure . $2\,(C_4\,H_6) + O_3$.

Suberon.

$C_8\,H_{14}\,O$.
100 Theile C 76,6. H 10,8. O 12,6.

			Sp. Gew.
16	Maass	Kohlengas . . .	6,6504
14	»	Wasserstoffgas .	0,9632
1	»	Sauerstoffgas . .	1,1026
= 2	»	Suberongas . .	8,7162.

$$1 \text{ Maass Suberongas} = \frac{8{,}7162}{2} = 4{,}3531.$$

Die directe Wägung gab 4,392.

Das Suberon wurde von *Boussingault* entdeckt und analysirt (l. c.).

Bildung. Bei der trocknen Destillation des basisch korksauren Kalks.

Darstellung. Das bei der trocknen Destillation erhaltene Destillat wird von Neuem einer Destillation unterworfen. Ist der

Siedpunkt auf 186° gestiegen, so wird die Vorlage gewechselt; was nun destillirt, ist das Suberon.

Eigenschaften. Es besitzt einen durchdringenden, angenehmen Geruch, siedet bei 186° und wird bei — 12°.noch nicht fest.

Zersetzungen und *Verbindungen.* 1) Wird das Suberon der Luft ausgesetzt, so wird es sauer und verwandelt sich in Korksäure.

2) Salpetersäure verwandelt das Suberon äusserst leicht in Korksäure. Die Einwirkung ist Anfangs sehr lebhaft. Ist das Suberon beinahe vollständig verschwunden, wird das Ganze im Wasserbade abgedampft und dann mit etwas Wasser vermischt, so scheidet sich eine Säure ab, welche alle Eigenschaften der Korksäure haben soll.

Ueber die Bildung und die Natur des Suberons.

Ist die angegebene Zusammensetzung des Suberons richtig, so ist die Entstehung des Suberons aus der Korksäure nicht leicht erklärlich. Es ist bereits bei den flüchtigen Säuren, welche 3 At. Sauerstoff enthalten, gezeigt worden, dass sie bei der trocknen Destillation mit Kalk eine flüchtige Substanz bilden, welche in der Regel 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff weniger enthält, als die angewandte Säure, und die Zersetzung erklärt sich sehr leicht durch die Bildung des kohlensauren Kalks. Wird die Zusammensetzung des Suberons mit der des Korksäurehydrats verglichen, so ergiebt sich, dass im Suberon 3 At. Sauerstoff weniger vorkommen, wie in der Korksäure.

1 At. Korksäurehydrat . $C_8 H_{14} O_4$.
1 Suberon $C_8 H_{14} O$.

Die Bildung würde also darin bestehen, dass 3 At. Sauerstoff frei werden, und entweder durch Zersetzung des Hydratwassers $C_8 H_{14} + O$ oder ein Hydrat von C_8 H_{12} gebildet werde. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, dass der Kalk bei dieser Zersetzung sich ganz negativ verhalte; auch ist das Freiwerden von Sauerstoffgas nicht nachgewiesen, und es verdient daher dieser Gegenstand einer neuen Untersuchung. Es wäre leicht möglich, dass die durch Einwirkung der Luft und der Salpetersäure auf das Suberon gebildete Säure eine neue, von der Korksäure verschiedene sei. In Uebereinstimmung mit der Zersetzung der Essigsäure müsste das Suberon aus $C_7 H_{12} O$ bestehen.

Boussingault glaubt, dass das Suberon dem Benzoylwasserstoff analog zusammengesetzt sei, und dass durch Einwirkung der Luft auf ähnliche Weise aus dem Suberon Korksäure entstehe, wie aus dem Benzoylwasserstoff Benzoesäure. Nach demselben ist das Suberon Suberylwasserstoff, und das Suberyl eine Verbindung von

$C_{16}H_{12}O$. Auch glaubt *Boussingault*, dass die Bildung des Suberons darauf beruhe, dass eine organische Säure sich unter gewissen Einflüssen auf Kosten ihrer eigenen Elemente reduciren, und sich auf solche Weise verändern kann, dass das Resultat dieser Veränderung ein weniger oxydirter Körper ist, der sich seiner Natur nach dem Radical der Säure nähert. Durch ein solches Raisonnement wird jedoch nichts erklärt. Immerhin scheint das Suberon eine wichtige organische Verbindung zu sein.

S t ä r k m e h l.

Stärke, Amylum, Amidon.

$C_{12}H_{20}O_{10}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 153,56. $O = 100$. 2012,38.

100 Theile C 44,91. H 6,11. O 48,98.

Von *Berzelius* analysirt.

Vorkommen. Das Stärkmehl ist ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter Körper, und mehrere Pflanzen und Pflanzentheile bestehen fast allein aus dieser Substanz. Es werden mehrere Arten Stärkmehl unterschieden, wie gemeines Stärkmehl, Moosstärkmehl etc. Diese verschiedenen Stoffe weichen jedoch in all ihren Eigenschaften eben so sehr von einander ab, wie Stärkmehl und Gummi, oder Gummi und Zucker etc. Nach *Wahlenberg* findet sich das gemeine Stärkmehl in allen Saamen, mit Ausnahme dem der herzblattlosen Pflanzen, besonders aber in den Saamen der Getreidearten und der Gräser; 2) in den zapfenförmigen, runden, mehrjährigen Wurzeln mit einjährigem Stengel über der Erde; besonders in den knolligen, wie Kartoffeln, Convolvulus batatus und edulis, Helianthus tuberosus, Jatropha Mahinot; in Arum maculatum, Bryonia alba, Colchicum autummale, den Wurzeln der Orchis-Arten u. s. w. 3) Im Stamme mehrerer Monocotyledonen, besonders der Palmenarten (Sago); nie aber im Stamme und den Zweigen der Dicotyledonen etc.

Bildung. Es ist bereits S. 298 bemerkt worden, dass durch Behandlung der Holzfaser mit Salpetersäure Stärkmehl gebildet werden kann. Neuere Untersuchungen von *Schleiden* (Pogg. Ann. XXXXIII. 391) haben die Angabe bestätigt und zugleich gezeigt, dass durch Behandlung der Holzfaser mit Aetzlauge ein Theil der Holzfaser in Stärkekleister verwandelt werden kann. Nach *Schleiden* ist das Material, aus welchem die Wandungen neu entstandener Zellen bestehen, weich, gallertartig, und es erhärtet sich während des Wachsens der Pflanzen; übrigens zeigt weder die weiche Substanz, noch das harte Holz die Reaction des Stärkmehls auf Iod. Werden aber dünne Holztheile jeder Pflanze mit dem 2 — 8-fachen Gewichte Kalihydrat, zu welchem gleiche Theile Wasser

gesetzt wurden, heftig gekocht, und lässt man die Masse bei schwächerem Feuer so lange verdunsten, bis sich die erhebenden Blasen mit einer Salzkruste bedecken, so findet sich in der Masse eine gewisse Menge Stärkmehl. Wird sie nämlich in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction übersättigt, und dann Iod zugesetzt, so erscheint die ganze Masse des unzerstörten Holzes blau, bis ins tiefste Schwarzblau gefärbt. Unter den Holzarten gelingt der Versuch am leichtesten mit den Raspelspähnen von Kiehnsplint (Pinus sylvestris). Wird in Allem das rechte Verhältniss getroffen, so besteht die Substanz aus höchst zarten, vereinzelten Fäserchen, nämlich aus den getrennten Holzzellen. Werden die zum Theil in Stärkmehl verwandelten Holzzellen längere Zeit in Wasser gekocht, so verlieren sie die Fähigkeit, Iod blau zu färben. Durch öfteres Behandeln mit Kali wird zuletzt Humus gebildet.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser scheint der Gummibildung immer die Bildung von Stärkmehl voran zu gehen.

Die Umwandlung besteht darin, dass zu den Bestandtheilen des Holzes noch die Bestandtheile von 2 At. Wasser treten.

1 At. Holz . . .	$C_{12}\,H_{16}\,O_8$	
+ 2 » Wasser . .	$H_4\,O_2$	
= 1 » Stärkmehl .	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$.	

Darstellung. 1) *Aus den Kartoffeln und knolligen Wurzeln.* Die Kartoffeln werden gereinigt und fein gerieben. Der erhaltene Brei wird auf einem Haarsiebe, auf welches fortwährend ein Strom Wasser fliesst, so lange geknetet und ausgewaschen, als das Wasser noch milchig durchläuft. Aus der durchgelaufenen milchigen Flüssigkeit setzt sich das Stärkmehl nach einiger Zeit ab. Dasselbe wird einigemal ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. Auf ähnliche Weise wird aus Janipha Manihot die Tapiocca, aus der Wurzel vom Maranta arundinacea und Maranta indica das Arrowroot, und aus dem hohlen Stamme mehrerer Pflanzen aus der Familie von Cycadeen und Palmen die Sago gewonnen.

2) *Aus den Getreidearten.* Die Saamen enthalten ausser dem Stärkmehl noch einige Stickstoff-haltige Substanzen, Kleber etc. Zur Darstellung des Stärkmehls wird gewöhnlich entweder der Weizen oder der Roggen angewandt. Die genannten Saamen werden in Wasser so lange eingeweicht, bis dass sie mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerdrückt werden können, und dann entweder durch Mahlsteine unter Wasser zermahlen, oder in Säcken unter Wasser so lange zerdrückt, als das Wasser noch milchig

hindurchläuft. Aus der durchgelaufenen Milch setzt sich das Stärkmehl in Gemeinschaft mit etwas Kleber ab, welcher sich in der überstehenden, mit der Zeit sauer werdenden Flüssigkeit zum Theil wieder auflöst; diese wird sodann abgelassen und einigemal mit frischem Wasser ersetzt, worauf die Stärke getrocknet wird. Um allen Kleber zu entfernen, wird die gewöhnliche Stärke entweder mit verdünnter Essigsäure oder mit verdünntem Kali behandelt.

Fritsche (Pogg. Ann. XXXII. 129) hat gefunden, dass die einzelnen Körner des Stärkmehls aus concentrischen Lagen einer festen Masse bestehen, welche von aussen her angesetzt wurden, die ein gemeinschaftliches Pünktchen einschliessen. Die verschiedenen Schichten, aus welchen ein Stärkmehlkorn besteht, sind verschieden dicht, und namentlich besitzt die äussere Schicht eine ganz besonders grosse Dichtigkeit, worin der Grund der Unlöslichkeit des Stärkmehls in seinem gewöhnlichen Zustande in Wasser zu suchen ist. Die äussere Schicht besteht wahrscheinlich auch aus einer von dem eigenthümlichen Stärkmehl etwas verschiedenen Substanz. Die eigentliche Stärkmehlsubstanz nennt *Payen* (l'Institut N. 103. 1835. 135) Amidon, und das gewöhnliche Stärkmehl besteht aus $99\frac{1}{2}$ Theilen Amidon und $\frac{1}{2}$ Theil äusserer Hülle nebst etwas eigenthümlichem Oel. Um das reine Amidon zu erhalten, sollen 100 Theile Stärke in 100 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren einige Minuten lang gekocht werden; hierauf wird filtrirt und die klar durchgelaufene Flüssigkeit zur Trockne abgedunstet. Auch erhält man dasselbe, wenn Stärke, in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem zusammenhängenden Brei gestossen, mit kaltem Wasser ausgezogen und die klare abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft wird.

Caventou (Annal. de chim. et de phys. XXXI. 358) nennt das Amidon Amidin; er stellt es dar, indem er Stärkekleister mit kaltem Wasser vertheilt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abdunstet.

Raspail (dessen organische Chemie, übersetzt von Wolff, 98) will gefunden haben, dass das Stärkmehl aus rundlichen isolirten Körnern bestehe, von verschiedener Form und Dimension. Jedes dieser Körnchen soll ein Bläschen darstellen, bestehend aus einer weissen, in Aether, Weingeist und Wasser unlöslichen, und aus einer inneren, in Wasser löslichen Substanz nebst Zellgewebe. Dieser lösliche Körper soll in seinen Eigenschaften ganz mit Gummi übereinkommen. Die Unlöslichkeit des Stärkmehls erklärt *Raspail* durch die Annahme, dass die äussere unlösliche Hülle des Stärkmehls als undurchdringlicher Körper die innere Masse vor dem

Zutritt des Wassers schütze etc. Diese Angaben von *Raspail* sind aber durch die oben angegebenen gründlichen Untersuchungen von *Fritsche* vollständig widerlegt.

Da nach der Angabe von *Payen* das Stärkmehl kaum $\frac{1}{2}$ Prozent fremdartige Stoffe enthält, so ist es unpassend, den Namen Stärkmehl nicht auch für das Amidon beizubehalten, zumal, da fast alle Untersuchungen, welche über das Stärkmehl angestellt wurden, auf das gewöhnliche Stärkmehl sich beziehen.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeiten über das Stärkmehl findet sich in Pogg. Annal. XXXVII. 114—160.

Eigenschaften. Das Stärkmehl erscheint in weissen glänzenden Körnchen, welche sich zart anfühlen, zwischen den Zähnen knirschen und sich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether nicht auflösen, und nach Verschiedenheit der Pflanzen, ihrer Organe und ihres Alters eine verschiedene Grösse, Gestalt und Structur haben. Die Körner der Getreidestärke haben nach *Fritsche* $\frac{1}{20}$—$\frac{1}{40}$ Millimeter im Durchmesser; die Körner der Kartoffelstärke $\frac{1}{600}$—$\frac{1}{30}$, die der Tapioca $\frac{1}{35}$ Millimeter im Durchmesser. Im Handel kommt die Stärke gewöhnlich in Gestalt weisser kleiner Klumpen vor, welche sich zwischen den Fingern leicht zu Pulver zerreiben lassen. Das spez. Gewicht der Stärke beträgt 1,53.

Verhalten der Stärke zum Wasser. Das Verhalten der Stärke zum Wasser ist so eigenthümlich, dass es einer besondern Beschreibung bedarf. Es ist bereits angegeben worden, dass die äussere Hülle der Stärkmehlkörner undurchdringlich für Wasser ist. So lange daher diese Hülle keine Verletzung erleidet, wird die Stärke vom Wasser nicht angegriffen. Wird aber die Stärke auf einem Reibstein zerrieben, so wird ein Pulver erhalten, welches, mit wenig kaltem Wasser angerührt, sogleich zu einer dicken durchsichtigen Masse aufquillt. Wird die fein gemahlene Stärke mit einer sehr grossen Menge Wasser vermischt, so entsteht zwar kein Kleister, aber die Stärke scheint sich bei hinreichender Wassermenge vollständig aufzulösen, und zuletzt bleiben nur wenige Flocken der äussern undurchdringlichen Hülle zurück, welche aber von den im Wasser aufgelösten Theilen wesentlich nicht verschieden zu sein scheinen. Wird die Stärke mit warmem Wasser von 60—70° zusammengebracht, so quellen die Hüllen auf, und bei einer nicht zu grossen Menge Wasser bildet sich eine dicke schleimige Masse, bekannt unter dem Namen Kleister. Wird der Kleister in vielem Wasser vertheilt, so fallen die in Wasser unveränderlichen Hüllen der Stärke zu Boden, und der Stärkekleister ist demnach ein Gemenge von aufgequollener Stärke und den äussern Hüllen. Derjenige Theil der Stärke, welcher sowohl in

kaltem als heissem Wasser sich gleichförmig mit dem Wasser mengt, und im letztern Falle noch die Fähigkeit besitzt, zu einer dicken schleimigen Masse aufzuquellen und den Kleister zu bilden, ist so innig mit dem Wasser verbunden, dass er durchs feinste Filter hindurchgeht. Aber dennoch ist es wahrscheinlich, dass sich das Stärkmehl nicht wirklich im Wasser aufgelöst, sondern sich nur im höchsten Grade der mechanischen Vertheilung in demselben befindet. Wird die (scheinbare) Auflösung des Stärkmehls in Wasser abgedampft, so verliert sie in dem Verhältniss, als sie concentrirter wird, ihre schleimige Beschaffenheit; sie wird bei einer gewissen Concentration milchig und setzt dann eine Menge durchsichtiger Flocken ab, welche durch ein Filtrum von der übrigen Masse getrennt werden können. Ist die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, so gesteht sie beim Erkalten zu einer gallertartigen durchscheinenden Masse. Wird diese zwischen Leinwand gepresst, so bleiben auf dem Tuch gallertartige durchscheinende Flocken, welche sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade vertheilen wie vorher, daher schon eine veränderte Stärke zu sein scheinen, und in einen mehr oder weniger geronnenen Zustand übergegangen sind.

Zersetzungen. 1) Wird die Auflösung des Stärkmehls in Wasser von den unauflöslichen Stoffen getrennt, und dann einige Zeit gekocht, so verliert die Auflösung das Vermögen mit Iod eine blaue Verbindung zu bilden, sondern nimmt, mit diesem Stoff zusammengebracht, eine Purpurfarbe an. Wird sodann die Auflösung abgedampft, so bleibt ein weisses, unzusammenhängendes Pulver zurück, welches, in gelinder Wärme getrocknet, zu festen, farblosen, durchsichtigen Blättchen sich vereinigt, und sich sehr leicht in Wasser löst. Dieser Körper, welcher ein Gemenge von Gummi und Traubenzucker ist, wurde Dextrin genannt. Das Dextrin besitzt nämlich in seiner wässrigen Auflösung die merkwürdige Eigenschaft, den von einem geschwärzten Spiegel reflictirten und polarisirten Lichtstrahl, wenn er durch eine mit der Auflösung angefüllte Röhre geht, nach rechts abzulenken, wenn er mit einer Scheibe von Turmelin betrachtet wird, welche mit dem Strahle einen rechten Winkel bildet, und zwar in einem viel höheren Grade, als irgend eine bis jetzt bekannte organische Substanz. *Biot* und *Persoz* (Pogg. Ann. XXXII. 160.).

2) Dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkmehl auch, wenn es mit gekeimter Gerste in Berührung gelassen wird. Diese Eigenschaft des Gerstemalzes (gekeimte und wieder getrocknete Gerste), die Stärke in Dextrin zu verwandeln, verdankt dieselbe einer eigenthümlichen Substanz, welche Diastase (von *διαστασις*,

Auseinanderstehen) genannt wurde. Um diese Diastase zu erhalten, wird frisch gekeimte Gerste in einem Mörser zerrieben, dann mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser angerührt und ausgepresst. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit so viel Alkohol vermischt, als zur Zerstörung ihrer Klebrigkeit und zur Fällung des grössten Theils der vorkommenden Stickstoff-haltigen Substanz erforderlich ist. Nach Abfiltrirung dieser Substanz wird die Flüssigkeit durch eine grössere Quantität Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist unreine Diastase. Um sie zu reinigen, wird sie mehrmals in Wasser gelöst und jedesmal wieder mit Alkohol aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen. Sie wird sodann vorsichtig bei 40—50° getrocknet, zu Pulver gerieben und in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt. *Persoz* (Pogg. Ann. XXXII. 183). Die Diastase findet sich nicht in den Würzelchen der gekeimten Gerste, nicht in den Stielen, auch nicht in den Wurzeln der Kartoffelknollen, sondern umgiebt nur den Kern. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die Diastase nichts anders als durch den Keimungsprozess veränderte Stärke ist. Wird die Diastase zu Stärkekleister gesetzt, und derselbe 20—30 Minuten einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt, so verliert er seine dicke Consistenz, wird klar und flüssig wie Wasser. Wird die wässrige Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen, dann klar abgegossen, bei mässiger Wärme abgedampft und der dabei sich bildende Schaum abgenommen, so bleibt eine Masse, welche aus Dextrin (Gummi und Traubenzucker) besteht. *Guerin* (Ann. de chim. et de phys. LX. 32) hat die Wirkung der Diastase auf Stärke einer genauen Untersuchung unterworfen. Es hat sich aus derselben ergeben, dass die Produkte der Einwirkung der Diastase verschieden sind 1) nach der Dauer der Einwirkung, 2) nach der dabei stattfindenden Temperatur, 3) nach der Menge des anwesenden Wassers, 4) nach der Menge der zugesetzten Diastase.

Aus den Versuchen hat sich ergeben, dass je verdünnter der Kleister ist und je mehr Diastase zugesetzt wurde, desto mehr Traubenzucker, unter sonst gleichen Umständen, gebildet wurde. So zeigte sich, dass 100 Theile Stärkmehl, mit 1000 Theilen Wasser in Kleister verwandelt, und darauf 3 Stunden lang mit 1,7 Diastase bei einer Temperatur von 70—75° in Berührung gelassen, 17,58 Theile Traubenzucker lieferten, während von derselben Menge Stärkmehl in 3900 Wasser gelöst und mit 6,13 Diastase nur eine Stunde in einer Temperatur von 60—65° gelassen 86,91 Theile Traubenzucker erhalten wurden. Aus diesen Versuchen hat sich auch ergeben, dass das Dextrin keine eigenthümliche organische Verbindung ist, sondern ein Gemenge von Gummi, Traubenzucker

und unzersetztem Stärkmehl; das erste Produkt der Umwandlung der Stärke ist die Bildung des Gummi, und dieses wird dann in Traubenzucker verwandelt. Diese Wirkung der Diastase erfolgt sowohl bei abgehaltener Luft als bei Zutritt derselben; dabei wird keine Gasentwicklung beobachtet, noch irgend ein gasförmiger Körper absorbirt; sie tritt nicht allein bei höherer, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, ja sogar bei — 5 bis — 12 ⁰ ein. Die Wirkung der Diastase ist daher ähnlich wie die des Emulsins auf Amygdalin (S. 183). So wie dieses durch das Emulsin in Blausäure, Bittermandelöl etc. zersetzt wird, wird das Stärkmehl durch Aufnahme der Bestandtheile von 2 At. Wasser in Traubenzucker umgewandelt. Sie wirkt durch ihr blosses Dasein ohne an der Bildung des Zuckers einen wesentlichen Antheil zu nehmen.

	1 At.	Stärke	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$
+	2 »	Wasser	$H_4\,O_2$
=	1 »	Traubenzucker .	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$

und:

	1 At.	Stärke	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$
+	1 »	Wasser	$H_2\,O$
=	1 »	Gummi	$C_{12}\,H_{22}\,O_{11}$.

Auf der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker durch Einfluss der Diastase beruht, wie später gezeigt werden soll, die Möglichkeit, aus Stärke-haltigen Stoffen Weingeist zu bereiten. Dieselbe Umwandlung bewirkt auch der in dem Pflanzenreich häufig vorkommende Kleber.

3) Ganz gleich der Wirkung der Diastase auf die Stärke ist auch die verdünnter Säuren. In der Kälte scheinen die Säuren die Stärke unverändert aufzulösen. Wird zu Stärkekleister etwas Schwefelsäure oder Salzsäure etc. gesetzt, so wird derselbe augenblicklich dünnflüssig wie Wasser. Beim Kochen aber verwandelt sich das Stärkmehl in Gummi und Traubenzucker. Aus den Untersuchungen von *Brunner* (Pogg. Ann. XXXIV. 328) hat sich ergeben, dass 100 Theile Stärke, mit 3 — 4 Theilen Schwefelsäure und mit 3 — 400 Theilen Wasser 7 — 9 Stunden lang gekocht, 107,01 Theile Traubenzucker liefern, woraus sich ergiebt, dass das Stärkmehl durch das Vorhandensein der Säure bestimmt wird, 2 At. Wasser zu zersetzen und die Bestandtheile desselben aufzunehmen, ganz gleich wie schon bei der Einwirkung der Diastase angegeben worden ist. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung hängt ab von der Quantität der Säure und von der Temperatur der siedenden Flüssigkeit. Die Säure selbst erleidet keine Veränderung, und nach dem

Versuche wird durch Baryt wieder dieselbe Menge Schwefelsäure niedergeschlagen, welche zuvor angewandt wurde.

4) Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, verwandelt sich das Stärkmehl, wenn es bei gewöhnlichem Luftdrucke mit Wasser gekocht wurde, nur in Gummi (Dextrin). Erhitzt man aber den Stärkekleister im papinschen Topfe auf 200°, so entsteht neben Traubenzucker viel brauner, bitterlich süss schmeckender Schleimzucker. *L. Gmelin* (dessen Handbuch der Chemie. II. 788).

5) Wird der Stärkekleister längere Zeit unter Erneuerung des Wassers an der Luft stehen gelassen, so verliert er nach einiger Zeit seine Kleister-artige Consistenz und wird dünnflüssig. Nach 2 Monaten findet sich die Hälfte der Stärke in Traubenzucker und Gummi verwandelt, während noch ein Theil Stärkmehl unzersetzt vorhanden ist; ausserdem entsteht bisweilen noch eine harzähnliche Materie. Dabei wird Sauerstoff absorbirt und ein gleiches Maass Kohlensäuregas entwickelt. Wird nach einiger Zeit die Masse eingedampft, so zeigt sich ein Verlust von $1/5$ vom angewandten Stärkmehl. Wird die Luft abgehalten, so zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen; es entwickelt sich gleichfalls Kohlensäure, ausserdem noch etwas Wasserstoffgas. Der Rückstand besteht ebenfalls aus Traubenzucker und Gummi, beträgt aber dem Gewichte nach mehr als das angewandte Stärkmehl. Folgendes sind die Resultate, welche *Saussüre* über die angegebenen Zersetzungen erhalten hat.

In a) sind die Resultate angegeben, welche erhalten wurden als 100 Theile Weizenstärke mit 1200 Theilen Wasser zu Kleister gemacht 2 Jahre lang auf einer flachen Schaale stehen gelassen wurden. Der Rückstand war ein grauer, schimmliger, geruchloser, nicht klebriger, halbflüssiger Teig, welcher Lakmus nicht röthete und im getrockneten Zustande 0,8 vom Gewichte der angewandten Stärke betrug.

In b) befinden sich die Resultate eines Kleisters, welcher 38 Tage in einer wohl verkorkten, ganz wenig Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt wurde. Die getrocknete Masse wog 100,2 vom angewandten Stärkmehl.

Der Kleister in c) war ebenfalls 38 Tage gestanden, aber bei Zutritt der Luft, und zugleich wurde das verdunstete Wasser versetzt. Der trockne Rückstand wog 0,83.

Der Kleister d) war von Kartoffelstärke und 42 Tage in einer Flasche mit Gasentwicklungsröhre aufbewahrt. Es entwickelten sich 8,7 Cubikcentimeter Gas auf jeden Gramm Stärke, wovon 7,22 Wasserstoffgas und 1,48 Kohlensäuregas. Der getrocknete

Rückstand war gleich der angewandten Stärke (Ann. de chim. et de phys. II. XI. 379).

	a.	b.	c.	d.
Zucker	37,00	47,4	49,7	35,4
Gummi	10,00	23,0	9,7	17,5
Etwas veränderter Kleister	14,30	8,0	5,2	18,7
Ungelöste Stärke	5,83	4,0	3,8	9,4
Holzartige Stärke . . .	10,53	10,3	9,2	7,0
Kohle	Spur	Spur	0,3	Spur
Weiches Harz	0,30	—	—	—
Verlust	—	—	—	6,0
	77,96	92,7	77,9	94,0.

Den etwas veränderten Kleister nennt *Saussüre* Amidin, ist aber wahrscheinlich nichts anders als das Amidon, oder Stärke von der äussern undurchdringlichen Hülle befreit.

5) Wird die Stärke über 100 ° erhitzt, so nimmt sie eine braune Farbe und den Geruch nach gebranntem Brod an. Sie ist dann zum Theil in Gummi verwandelt, welches durch Wasser aufgelöst werden kann. Wird die Erhitzung so weit getrieben, dass sie zu rauchen beginnt, so löst die Masse sich vollkommen in Wasser, und das so erhaltene Produkt wird Stärkegummi genannt.

In offenem Feuer erhitzt, erweicht die Stärke, schwillt auf, schwärzt sich und entwickelt stechende Dämpfe, welche sich mit heller Flamme entzünden.

Bei der trocknen Destillation giebt die Stärke ähnliche Produkte wie das Holz, und hinterlässt eine schwammige Kohle.

Wird die Stärke, innig mit Kalk gemengt, einer trocknen Destillation unterworfen, so entweichen Aceton, Metaceton und Wasser, während kohlensaurer Kalk zurückbleibt.

1 At. Stärke . . . $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$

zerfallen in:

3 At.	Aceton . . .	$C_9\ H_{18}\ O_3$
3 »	Kohlensäure .	$C_3\ \ O_6$
1 »	Wasser . . .	$H_2\ O$
		$C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$,

und:

2 At. Stärke . . . $C_{24}\ H_{40}\ O_{20}$

zerfallen in:

3 At.	Metaceton . .	$C_{18}\ H_{30}\ O_3$
6 »	Kohlensäure .	$C_6\ \ O_{12}$
5 »	Wasser . . .	$H_{10}\ O_5$
		$C_{24}\ H_{40}\ O_{20}$.

6) Salpetersäure verwandelt die Stärke in Kleesäure und in Zuckersäure (Metaweinsäure. S. 32).

7) Chlor wirkt im feuchten Zustand wenig auf die Stärke. Trocknes Chlorgas verwandelt die trockne Stärke in eine flüssige Masse; zugleich entwickelt sich Kohlensäuregas. Die Masse wird braun und enthält Salzsäure.

8) Brom bildet mit der Stärke eine pomeranzenbraune Verbindung. Dieselbe wird nach *Fritsche* erhalten (Pogg. Ann. XXXII. 153) durch Auflösen der Stärke in Salzsäure-haltigem Wasser, und Vermischen dieser Auflösung mit einer gleichen concentrirten von Brom in Wasser. Die Bromstärke fällt zu Boden. Diese Verbindung ist nur im feuchten Zustand bekannt. Während des Trocknens entweicht das Brom vollständig. Ja selbst schon in der Flüssigkeit, in welcher die Bromstärke sich gebildet, wird dieselbe nach einiger Zeit zersetzt, indem das Brom entweicht; sehr schnell geht die Zersetzung von Statten, wenn die Flüssigkeit gekocht wird.

9) Das Iod giebt mit dem Stärkmehl, wie es scheint, verschiedene Verbindungen, von denen jedoch nur eine als eine wirkliche chemische Verbindung erscheint. Diese wird nach *Fritsche* (Pogg. Ann. XXXII. 153) folgendermassen erhalten: Kartoffelstärke wird mit Wasser zu einem Kleister gekocht. Ist dieser beinahe erkaltet, so wird so viele concentrirte Salzsäure hinzugefügt, bis alles gelöst ist. Die Auflösung wird durch Erwärmen beschleunigt. Hierauf wird filtrirt und mit einer Auflösung von Iod in Weingeist gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser so lange auf einem Filter abgewaschen, bis das Abwaschwasser eine intensiv blaue Farbe hat. Die vom Filter genommene Masse wird hierauf auf Glas unter der Glocke neben Schwefelsäure getrocknet. Die Iodstärke erscheint als eine Gummi-artige, zerreibliche, schwarzblaue, glänzende Masse, welche wahrscheinlich aus 1 At. Iod und 1 At. unzersetzter Stärke besteht. Die Iodstärke ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, aber unlöslich in Weingeist und verdünnten Säuren. Die Verbindung wird daher aus der wässrigen Lösung durch Säuren und Weingeist vollständig niedergeschlagen. Wird die wässrige Lösung erhitzt, so verliert sie ihre blaue Farbe, erlangt sie aber beim Erkalten wieder; beim Erhitzen entweicht jedoch etwas Iod, und durch fortgesetztes Kochen kann sogar alles Iod ausgetrieben werden. Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen von Iod und Stärke werden erhalten, wenn feuchtes Stärkmehl mit Iod zusammengerieben wird. Die Farbe der Verbindungen ist nach der Menge des vorhandenen Iods violett, röthlich, oder schwarzblau. Diese Verbindungen sind in kaltem Wasser unlöslich, und verlieren im feuchten Zustand an der Luft während des Trocknens alles Iod,

welches auch sehr leicht durch Alkalien entzogen und durch schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff etc. in Iodwasserstoffsäure verwandelt werden kann. Ist in einer Auflösung etwas Iod enthalten, so kann dasselbe selbst bei millionfacher Verdünnung durch Stärke erkannt werden. Ist das Iod gebunden, so muss es durch Salpetersäure oder verdünntes Chlorwasser aus seinen Verbindungen abgeschieden werden, wenn die blaue Iod-Reaction eintreten soll.

10) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Stärke auf ähnliche Weise wie das Holz. Beim Erhitzen entweicht schweflige Säure, Kohlensäure etc. Die Einwirkung der verdünnten Säuren ist bereits erwähnt worden. Nach *Saussüre* soll eine chemische Verbindung von Schwefelsäure und Stärke existiren, welche die Fähigkeit habe, zu krystallisiren.

Bei der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters entsteht Milchsäure, und in der That ist 1 At. Stärke = 2 At. wasserfreie Milchsäure.

11) Verdünnte Alkalien scheinen keine zersetzende Wirkungen auf das Stärkmehl auszuüben. Wird eine concentrirte Lösung von Kali mit Stärke zusammengerieben, so entsteht eine durchsichtige, gallertartige, in Wasser und Weingeist lösliche Verbindung, woraus die Stärke (unverändert?) durch Säuren wieder gefällt werden kann. Kartoffelstärke soll sich leichter mit Kali verbinden als Getreidestärke. Wird Stärke mit kaustischer Kalilauge gekocht, so entsteht eine braune Auflösung; und beim Erhitzen des Stärkmehls mit Kalihydrat entsteht nach *Gay-Lussac* kleesaures Kali (Pogg. Ann. XVII. 171).

Verbindungen. Die Auflösung der Stärke in Wasser wird von Gerbstofflösung gefällt. Wird die Lösung von Stärke mit Baryt- und Kalkwasser zusammengebracht, so fällt eine Verbindung von Kalk oder Baryt mit Stärke zu Boden. Basisch essigsaures Bleioxyd mit einer Auflösung von Stärke zusammengebracht, verwandelt sich in neutrales Salz, während eine aus 72 Theilen Stärke und 28 Theilen Bleioxyd bestehende Verbindung zu Boden fällt.

Wird eine Auflösung von Stärke mit Boraxlösung vermischt, so coagulirt die Masse, indem eine Verbindung von Borax mit Stärke gebildet wird. Wird die Stärkelösung zuvor mit etwas Essigsäure oder einer andern freien Säure vermischt, so erscheint der Niederschlag nicht, weil durch die freie Säure der Borax zerlegt wird; auch weinsaures Kali verhindert die Fällung. Nach *Vauquelin* soll eine kochendheisse Stärkelösung etwas phosphorsauren Kalk auflösen können.

Inulin.

Helenin, Alantin, Dahlin, Datiscin.

Von *Funke* entdeckt. Von *V. Rose, John, Braconnot* und besonders von *Clamor Marquart* untersucht. (Annal. der Pharmaz. X. 92.)

Vorkommen. Das Inulin findet sich in der Alantwurzel (Inula Helenium), den Wurzelknollen der Georginen (Georgina s. Dahlia variabilis), den Erdäpfeln (Helianthus tuberosus), der Cichorienwurzel (Cichoreum Intibus), so wie in den Wurzeln der meisten Syngesenisten.

Darstellung. Das Inulin wird am besten aus den Wurzelknollen der Georginen gewonnen. Die Wurzeln werden zum Brei gerieben und dann auf einem Haarsieb durch fliessendes Wasser so lange ausgewaschen, als das Wasser noch milchig abläuft. Das Inulin setzt sich nach einiger Zeit in Gestalt eines blendend weissen Pulvers ab, welches einigemal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Sollte sich das Inulin aus der milchigten Flüssigkeit nicht absetzen, so wird dieselbe zur Gerinnung des vorhandenen Eiweissstoffes aufgekocht, und hierauf stehen gelassen.

Eigenschaften. Das reine Inulin erscheint als weisses, äusserst feines Pulver, welches an den Zähnen und an feuchtem Papier klebt. In feuchtem Zustande ist es eine ins bräunliche spielende breiartige Masse; wird dieselbe auf Glas- oder Porcellangefässen getrocknet, so wird sie halbdurchsichtig, hornartig, erhält eine hellgelbe Farbe, und liefert dann beim Zerreiben ein hellgelbliches Pulver. Es ist geschmack- und geruchlos, und zertheilt sich mit Wasser übergossen in eine weisse milchige Flüssigkeit, ohne Kleister-ähnliches Ansehen. In kochendem Wasser ist das Inulin vollkommen löslich; beim Erkalten der kochenden Lösung setzt sich das Ungelöste zu Boden. Bei dieser Behandlung mit kochendem Wasser soll jedoch das Inulin eine Veränderung erleiden. *Marquart* (l. c.) nennt das unveränderte Inulin Synantherin, und das durchkochende Wasser veränderte Sinistrin, wegen seiner Eigenschaft, in der wässrigen Lösung die Polarisationsebene nach Links abzulenken. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass das Sinistrin ein ebenso verändertes Inulin ist, wie das Dextrin ein verändertes, zum Theil in Gummi und Zucker verwandeltes Stärkmehl. Bleibt die kochende Lösung des Sinistrins 3—4 Tage stehen, so setzt sich nach *Marquart* ein blendend weisses, aus sehr kleinen Kügelchen bestehendes Pulver ab (Sinistrin), welches beim Trocknen hornartig wird und sich in Wasser von 75° vollständig löst.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Auflösung von Inulin geht nach *Payen*, wenn sie mit etwas Hefe gemengt wird, in Kohlensäure und Weingeist über. Es ist aber wahrscheinlich, dass diese Zersetzung nicht dem Inulin eigenthümlich ist, sondern dass durch die Einwirkung der Hefe zuerst Traubenzucker gebildet, und dieser in Kohlensäure und Weingeist zerfällt.

2) Wird das Inulin über 100° erhitzt, so verliert es Wasser und schmilzt; dabei verwandelt es sich in eine grauliche, schuppige Masse, welche sich leicht pulvern lässt. Diese schmeckt süsslich Gummi-artig; Alkohol zieht aus derselben eine braune Substanz aus, und hinterlässt ein in jedem Verhältniss in Wasser lösliches Gummi. Bei der trocknen Destillation verhält sich das Inulin wie die Stärke.

3) Salpetersäure verwandelt das Inulin in Zuckersäure (?) und in Kleesäure.

4) Die Einwirkung des Chlors und Broms ist nicht untersucht.

5) Iod färbt das Inulin nur vorübergehend braun.

6) Verdünnte Säuren lösen das Inulin sehr leicht auf. Durch Kochen mit denselben wird es sehr leicht in Traubenzucker übergeführt.

7) Alkalien verhalten sich zum Inulin wie zur Stärke.

Verbindungen. Das Inulin wird aus der wässrigen Lösung durch Weingeist niedergeschlagen. Die wässrige Lösung wird hingegen durch Bleiessig, Kalkwasser und Galläpfeltinctur nicht gefällt. Wird eine Lösung von Stärke mit einer gleichen von Inulin vermischt, so fällt, wenn das Inulin vorherrscht, ein Gemenge von Stärke und Inulin nieder; im entgegengesetzten Falle aber bleibt das Inulin in der Lösung.

M o o s s t ä r k e.

Lichenstärke. Lichenin.

$C_{10}\ H_{22}\ O_{10}$. (?)

100 Theile C 40,19. H 7,22. O 52,29.

Von *Guerin-Varry* analysirt (Annal. der Pharmaz. XIII. 71). Die Moosstärke wurde von *Berzelius* zuerst aus dem isländischen Moos (Cetraria Islandica) dargestellt.

Vorkommen. Im isländischen Moos, im Lichen plicatus, Lichen barbatus und andern Lichenarten.

Darstellung. Nach *Berzelius* wird die Moosstärke auf folgende Weise gewonnen: Das isländische Moos wird fein zerhackt und jedes Pfund mit 18 Pfund Wasser übergossen, worin zuvor 2 Loth kohlensaures Kali aufgelöst worden sind. Das Gemenge wird unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Der Zusatz

des Alkalis hat den Zweck einen, in Wasser fast unlöslichen, bittern, braunen Stoff aufzulösen. Hierauf wird die Stärke auf Leinwand so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als dieses noch bitter und alkalisch wird. Das so behandelte Moos wird hierauf, und ohne vorhergegangenes Auspressen, mit so viel Wasser ausgekocht, dass auf jedes Pfund des erstern 9 Pfund von letzterm kommen, und wenn noch 6 Pfund Wasser übrig sind, kochendheiss colirt und das Unaufgelöste ausgepresst. Die durchgelaufene Flüssigkeit ist klar und farblos; sie bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut, und gesteht zuletzt zu einer gallertigen, nicht Kleister-artigen, Masse; diese wird in einem leinenen Tuche oder auf Löschpapier, in welches das Wasser einzieht, getrocknet. Diese gewöhnliche Moosstärke besitzt eine fast schwarze Farbe, ist hart, spröde, geschmacklos, und schwillt, mit kaltem Wasser übergossen, zu einer schleimigen, durchsichtigen Gallerte an. Um sie zu reinigen, wird sie in kochendem Wasser gelöst, und aus der klaren filtrirten Lösung die Moosstärke durch Weingeist niedergeschlagen und getrocknet.

Eigenschaften. Die Moosstärke ist in kaltem Wasser nur wenig löslich. Wird sie mit kochendem Wasser übergossen, so quillt sie in ihrem reinen Zustande zu einer farblosen Gelee an. Sie ist ganz ohne Geschmack, besitzt aber einen eigenthümlichen Moosgeruch. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich.

Zersetzungen. 1) Wird Moosstärke in kochendem Wasser gelöst, und die Auflösung längere Zeit gekocht, so verliert sie ihr Vermögen, in der Kälte eine Gelatine zu bilden. Wird die frisch bereitete kochende Lösung eingedampft, so bildet sich auf der Oberfläche eine Haut, welche unveränderte Moosstärke sein soll.

2) In höherer Temperatur und bei der trocknen Destillation verhält sich die Moosstärke wie gewöhnliche Stärke.

3) Salpetersäure verwandelt die Moosstärke bei längerer Einwirkung in Zuckersäure und Kleesäure.

4) Wird Chlor in eine warme concentrirte Auflösung geleitet, so verliert dieselbe nicht die Eigenschaft zu gelatiniren.

5) Iod färbt die Stärke zwischen braun nnd grün. Wird eine weingeistige Lösung von Iod mit einer warmen Auflösung von Stärke vermischt, so entsteht anfangs ein Niederschlag, welcher sich aber wieder zu einer grünbraunen Flüssigkeit auflöst, welche nach 24 Stunden kaum einen Stich ins Blaue zeigt.

6) Verdünnte Säuren verhalten sich zur Moosstärke wie zur gewöhnlichen Stärke. Beim Kochen wird Gummi und Traubenzucker gebildet.

Verbindungen. Alkalien verbinden sich leicht mit der Moosstärke. Die wässrige Auflösung wird durch basisch essigsaures Bleioxyd, Galläpfeltinctur und Boraxlösung gefällt; Baryt und Kalkwasser bringen keinen Niederschlag hervor.

Ueber die Zusammensetzung der Moosstärke.

Die Eigenschaft der Moosstärke durch Kochen mit verdünnten Säuren in Gummi und Traubenzucker überzugehen, macht die oben angegebene Zusammensetzung sehr zweifelhaft. Diese Umwandlung besteht, wie bereits S. 315 angegeben worden ist, in einer Aufnahme von Wasser; nach der Formel $C_{10} H_{22} O_{10}$ müsste bei der Zuckerbildung Wasserstoffgas entwickelt werden, was höchst unwahrscheinlich ist. Es lässt sich fast mit Bestimmtheit annehmen, dass in der Moosstärke wie in der gewöhnlichen Stärke sich der Wasserstoff zum Sauerstoff wie im Wasser verhält.

Es ist bereits oben angegeben worden, dass die gewöhnliche Stärke durch Behandlung mit kochendem Wasser das sogenannte Amidon liefere. Auch dieses soll nach *Guerin-Varry* (Annal. der Pharmaz. XIII. 71) aus $C_{10} H_{22} O_{10}$ bestehen, und wäre demnach mit der Moosstärke identisch oder doch isomer. In Beziehung auf diese Formel gilt jedoch das Gleiche, was über die der Moosstärke gesagt worden ist.

Metaceton.

$C_6 H_{10} O$.

100 Theile C 73,7. H 10,0. O 16,3.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt (Annalen der Pharmaz. XV. 281).

Bildung. Bei der trocknen Destillation eines innigen Gemenges von Kalk mit Stärke, Gummi oder Zucker entsteht neben Aceton auch Metaceton.

Darstellung. 1 Theil Stärke und 8 Theile gebrannter Kalk werden auf das Innigste mit einander gemengt, und in einer Retorte, welche wenigstens doppelt so gross sein muss, als das Volumen der Mischung beträgt, bei langsam gesteigerter Hitze einer trocknen Destillation unterworfen. Das Wasser, welches aus den Bestandtheilen der Stärke durch den Kalk entzogen wird, erhöht auf einmal, indem es mit dem Kalk in Berührung kommt, die Temperatur so stark, dass das Feuer ganz entfernt werden kann. Die Reaction dauert fort und endigt plötzlich von selbst. Wenn die Mischung vollkommen ist, so entwickelt sich kaum etwas brennbares Gas, und es geht eine ölartige Flüssigkeit über von ätherartigem Geruch. Dieses Oel wird mit Wasser geschüttelt, in

welchem ein Theil sich auflöst, ein anderer Theil aber abgeschieden wird. Der im Wasser gelöste Theil besteht aus Aceton, der nicht gelöste ist Metaceton, gemengt mit brenzlichen Produkten. Um es zu reinigen, wird es einer Destillation unterworfen; das zuerst Uebergehende, grösstentheils aus Aceton Bestehende wird entfernt, das später Folgende wird abermals mit Wasser geschüttelt, destillirt und zuletzt durch Chlorcalcium entwässert.

Eigenschaften. Das Metaceton ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, von angenehmem Geruch; löslich in Aether und Weingeist, aber unlöslich in Wasser. Sein Siedpunkt liegt bei 84°.

Ueber die Bildung des Metacetons.

Das Metaceton entsteht aus der Stärke auf ähnliche Weise wie das Aceton, Valeron etc. aus der Essigsäure, Baldriansäure etc. Die Baldriansäure z. B. zerfällt aber nur in Valeron und Kohlensäure; die Stärke aber zugleich noch in Wasser. Desshalb muss der Kalk nicht als Hydrat, sondern im reinen Zustande angewandt werden, damit die Verwandtschaft desselben zum Wasser mit einwirken kann.

Was die Zusammensetzung des Metacetons anbetrifft, so ist sie von dem Butyron nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff unterschieden. Ueber die Art und Weise, wie die Bestandtheile im Metaceton unter einander vereinigt, lassen sich gleiche Betrachtungen anstellen, wie über Aceton, Valeron etc. (S. 105, 124, 197).

Rohrzucker.

Gemeiner Zucker.

Wasserfrei, in Verbindung mit Bleioxyd, $C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$.
Krystallisirt $C_{12}\,H_{20}\,O_{10} + aq.$
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 163,56. $O = 100$. 2042,05.
100 Theile krystallisirter Zucker C 42,58. H 6,37. O 51,05.

Der Rohrzucker wurde von *Berzelius*, *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Prout* und von *Liebig* analysirt (Pogg. Ann. XXXI. 341).

Vorkommen. Im Safte des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum); im Safte des Zuckerahorns (Acer saccharinum) und andern Acer-Arten; in den Runkelrüben (Beta vulgaris var. altissima) und andern Rüben; ferner in verschiedenen Wurzeln und Knollen, so in der Eibischwurzel etc.

Bildung. Künstlich konnte der Rohrzucker noch nicht dargestellt werden.

Darstellung. Im Grossen wird der Zucker aus dem Zuckerrohr, den Runkelrüben und aus dem Ahornsaft gewonnen.

a) *Aus dem Zuckerrohr.* Der ausgepresste Saft des reifen Zuckerrohrs besitzt eine grosse Neigung in Gährung überzugehen, wenn er nicht schnell von den in demselben vorkommenden Kleberartigen Stoffen befreit wird. Diese Gährung besteht in der Zersetzung des Zuckers theils in Kohlensäure und Weingeist, theils in andere Stoffe. Der frisch ausgepresste Saft muss desshalb so schnell als möglich mit etwas gelöschtem Kalk (1 Theil Kalk auf 600 — 800 Theile Saft) in einem Kessel auf 60 — 70° erhitzt werden, wodurch diese Stoffe mit dem Kalk verbunden und ausgeschieden werden. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wird möglichst schnell zu einem dicken Syrup eingedampft, und dann in einem flachen Gefässe mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher durch Zapfen verschlossen sind, erkalten gelassen. Nach 24—30 Stunden ist ein grosser Theil des Zuckers krystallisirt. Der noch flüssige Theil wird durch die Löcher, welche nun geöffnet werden, abgelassen; er wird in Westindien häufig zur Darstellung von Rum benutzt. Durch abermaliges Abdampfen kann noch ein Theil Zucker gewonnen werden. Der krystallisirte Theil besitzt ein körniges Ansehen und eine dunkelgelbe Farbe, und wird Moscovade oder Rohzucker genannt. Oefters wird auch der eingedickte Zuckersaft in grosse konische Formen gebracht, deren Oeffnungen in der Spitze mit einem Stöpsel verschlossen sind. In denselben wird die Masse während des Erkaltens umgerührt, und nach der Krystallisation das Nichtkrystallisirte durch die Oeffnung abgelassen. Hierauf wird der körnige Zucker von dem braunen Syrup, welcher demselben anhängt, dadurch befreit, dass der Boden des Zuckerkegels mit einer Schicht feuchtem Thon bedeckt wird, welcher sein Wasser langsam durch die poröse Zuckermasse fliessen lässt, wodurch er ziemlich weiss wird. Dieser Zucker heisst gedeckter Zucker, Terris, Farin. Sowohl Rohzucker als Terris enthalten ausser krystallisirbarem Zucker noch Syrup, Schleim, Farbstoff Säure etc., und werden desshalb in den Zuckersiedereien, gewöhnlich in Europa, raffinirt. Die Raffination besteht gewöhnlich darin, dass der Rohzucker in der Hälfte seines Gewichtes Kalkwasser aufgelöst, und der erhaltene Syrup so lange mit Ochsenblut oder mit Eiweiss oder mit Knochenkohle gekocht wird, bis Entfärbung des Zuckersyrups eingetreten ist. Die klare Flüssigkeit wird sodann schnell in einem passenden Apparate geseiht, und in kupfernen Gefässen theils auf freiem Feuer oder im Dampfbade so lange eingekocht, bis die Temperatur auf 110° gestiegen und eine herausgenommene Probe sich zwischen den Fingern in Faden ziehen lässt, theils im luftverdünnten Raume bis zum gehörigen Grade abgedampft, und der eingedampfte Syrup, nachdem er bis auf 40—50°

abgekühlt ist und sich bereits Krystallkrusten in der Masse zu bilden beginnen, in die Zuckerhutformen gefüllt. Die Formen sind aus nicht glasirtem Thone gefertigt, und besitzen unten eine Oeffnung, welche durch einen Kork verschlossen gehalten wird. Ist die Masse in den Hutformen erkaltet, so wird sie mit Stäben umgerührt, damit eine körnige Krystallisation eintritt. Ist der Zucker vollkommen fest geworden, so werden die Löcher geöffnet, damit der Syrup abfliessen kann, und dann der Zucker in der Form mit einer Lage feuchtem Thon oder mit einem in Wasser oder Weingeist getränkten Schwamm bedeckt. Das Wasser oder der Weingeist sickert durch den Zucker und nimmt die Farbstoffe und den Syrup auf. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Zucker gehörig weiss geworden ist. Alsdann wird der Hut aus der Form herausgenommen und auf seiner Basis in eine Trockenstube gestellt, wo er von sehr heisser Luft umgeben ist, welche, wenn sie mit Feuchtigkeit gesättigt, durch einen Abzugskanal entfernt werden kann. Der auf diese Art gereinigte Hutzucker hat nach dem Grade seiner Reinheit verschiedene Namen, als: Canarienzucker, Raffinat, Melis etc.

b) *Aus den Runkelrüben.* Aus den Runkelrüben wird der Zucker auf verschiedene Weise gewonnen. Die Methoden bestehen darin, dass entweder die reifen Rüben schnell in einem passenden Apparate getrocknet, dann zermalen und durch ein Auflösungsmittel vom Zucker befreit werden (*Schutzenbach*); oder die Rüben werden ohne vorheriges Trocknen zerrieben und ausgepresst, und der Saft entweder sogleich mit Kalkmilch, oder zuerst mit etwas Schwefelsäure, um das Eiweiss etc. zu fällen, und dann mit Kalk versetzt, hierauf schnell eingekocht, mit Thierkohle gereinigt, colirt und bis zur Krystallisation eingedampft; oder die in Scheiben geschnittenen Rüben werden in passendem Apparate mit heissem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Zuckerlösung in flachen Apparaten, am besten im luftverdünnten Raume, abgedampft. Sämmtliche Operationen müssen so schnell wie möglich vorgenommen werden, damit nicht eine geistige Gährung und eine Verwandlung des Rohrzuckers in nicht krystallisirbaren Zucker und in Mannit eintritt. Die Raffination des Rübenzuckers geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Rohrzuckers.

c) Der *Ahornzucker* wird in Nordamerika aus dem Safte von Acer saccharinum gewonnen. Die Ahornbäume werden im Frühjahr bis in das Holz angebohrt. Der ausfliessende Saft wird mittelst Röhren in Gefässe geleitet und längstens binnen 24 Stunden so weit eingedampft, dass er nach dem Eingiessen in die Form zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Mittelgrosse Bäume geben

in 24 Stunden ohngefähr 8 Liter Saft von 1,003 — 1,006 sp. Gew. Mehr wie ein Loch darf nicht in den Baum gemacht werden, wenn der Baum nicht im nächsten Jahre ausgehen soll. Der Ahornzucker wird selten raffinirt.

Im Kleinen wird der Rohrzucker gewonnen, indem der ausgepresste Saft abgedampft und die eingetrocknete Masse mit Weingeist behandelt wird, in welchem sich der Zucker auflöst. Aus der weingeistigen Lösung kann er durch langsames Verdunsten krystallisirt erhalten werden.

Eigenschaften. Der Zucker krystallisirt, wenn eine wässrige Lösung desselben langsam verdunstet wird, in grossen regelmässigen Krystallen (Kandiszucker); der Hutzucker ist ein Aggregat kleiner Krystalle. Das spez. Gewicht ist 1,606. Er besitzt, wie bekannt, einen sehr süssen Geschmack, und ist in Wasser und Weingeist löslich. In Wasser ist er in allen Verhältnissen löslich; aus der gesättigten kochenden Lösung schiesst er beim Erkalten körnig an. Auf ähnliche Weise, wie das Dextrin (S. 313) das Licht nach Rechts polarisirt, wird dasselbe von einer Zuckerlösung nach Links polarisirt. Je wasserfreier der Weingeist ist, desto schwieriger löst sich in demselben der Zucker. So erfordert 1 Theil Zucker 80 Theile kochenden wasserfreien Weingeist, und beim Erkalten scheidet sich derselbe fast vollständig wieder aus; dagegen bedarf 1 Theil Zucker nur 4 Theile Weingeist von 0,83 spez. Gew. Der Zucker ist luftbeständig; er leuchtet, wenn er im Dunkeln gerieben oder geschlagen wird, stark. Zucker zu einer Lösung eines Eisenoxydsalzes gesetzt, verhindert dessen Fällung durch Ammoniak.

Zersetzungen. 1) Eine Auflösung von Zucker in reinem Wasser erleidet auch nach langer Zeit keine Veränderung. Befinden sich aber in der Lösung gewisse Pflanzen- und Thierstoffe (Hefe, Kleber, Eiweiss etc.), so zerfällt der Zucker in Kohlensäure und Weingeist, und zuletzt in Essigsäure. (S. Weingährung.) Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass der Rohrzucker zuerst in Traubenzucker übergeführt wird; die angegebene Zersetzung daher nur dem letztern zukommt. Wird nämlich die Gährung unterbrochen, so findet sich der noch vorhandene Zucker grösstentheils in Traubenzucker übergeführt.

	1 At. Zucker	$C_{12}\,H_{22}\,O_{11}$
	+ 1 » Wasser	$H_2\,O$
	= 1 » wasserfreier Traubenzucker .	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$
zerfallen in:	2 At. Weingeist . . .	$C_8\,H_{24}\,O_4$
	2 » Kohlensäure . .	$C_4\,O_8$
		$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$.

2) Wird eine sehr concentrirte Zuckerlösung einer Temperatur ausgesetzt, welche 110° übersteigt, so wird der Zucker in nicht krystallisirbaren Schleimzucker und in reinen Traubenzucker umgewandelt (*Pelouze* und *Malaguti.* Pogg. Ann. XXXII. 211).

3) Zucker, gelinde erhitzt, schmilzt, und gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, klaren, farblosen Masse (Gerstenzucker); über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, tritt eine Zersetzung ein; es entwickeln sich brennbare Gase, die Masse wird braun und erhält einen bittern Geschmack — Caramel, gebrannter Zucker. Bei der trocknen Destillation giebt der Zucker die gewöhnlichen flüssigen Destillationsprodukte, und ein aus 3 Theilen Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und 1 Theil Kohlensäuregas bestehendes Gasgemenge; im Rückstand bleibt eine sehr lockere Kohle.

Wird ein inniges Gemenge von Kalk und Zucker einer Destillation unterworfen, so entstehen Aceton und Metaceton, wie bei der Stärke (S. 317).

4) Concentrirte Salpetersäure verhält sich zum Zucker wie zur Stärke; es entstehen durch deren Einwirkung Kleesäure und Zuckersäure; zugleich soll sich, unter Entwicklung von Stickgas, Stickoxydulgas und Oxydgas, Kohlensäure, Blausäure und Essigsäure bilden. Mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, entsteht Ameisensäure (S. 18).

Durch Kochen mit Kupferoxydsalzen verliert er seine Krystallisationsfähigkeit; zugleich wird das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxydulsalzen reducirt. Eben so werden die Oxyde des Quecksilbers, Silbers, Goldes etc. durch Kochen mit einer Zuckerlösung theils zu Metall, theils zu Oxydul reducirt.

Uebermangansaures Kali verwandelt eine Zuckerlösung ohne Gasentwicklung und unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in kleesaures Kali. (*Liebig* und *Pelouze.* Ann. der Pharm. XIX. 278.)

5) Nach *Liebig* (Pogg. Ann. XV. 570) wird trockner Zucker durch trocknes Chlorgas bei 100° nicht verändert. Wird der Zucker bis zum Schmelzen erhitzt und Chlorgas darüber geleitet, so entwickelt sich augenblicklich Salzsäure und die Masse nimmt eine schwarze Farbe an; zuletzt bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand, welcher viel Chlor enthält.

Fein gestossener Zucker soll durch Chlorgas, unter Entwicklung von Kohlensäure, in eine braune, eigenthümlich stark riechende, an der Luft zu einer Salzsäure-haltigen, zerfliessbaren Materie umgewandelt werden. Feuchtes Chlorgas, mit Zucker in

Berührung gebracht, soll dessen Form nicht verändern; dagegen soll er einen starken Geruch nach Salzäther annehmen. Nach *Simonin* wird eine Zuckerlösung durch Chlor zersetzt und Zuckersäure (?) und Chlorwasserstoffsäure gebildet.

6) Die Einwirkung des Broms und Iods auf Zucker ist nicht bekannt.

7) Verdünnte Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, dann Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, ferner Arseniksäure, Phosphorsäure, phosphorige und arsenige Säure, verwandeln den Rohrzucker zuerst in Traubenzucker, und bei längerer Einwirkung und bei abgehaltener Luft in Humussäure, Humus und Wasser; bei Zutritt von Luft entsteht zugleich, unter Absorption von Sauerstoff, noch Ameisensäure.

1 At. wasserfreier Rohrzucker . .	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$
+ 2 » Wasser	$H_4\,O_2$
= 1 » wasserfreier Traubenzucker .	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$

zerfallen in:

1 At. Humussäure	$C_{12}\,H_{12}\,O_6$
6 » Wasser	$H_{12}\,O_6$
	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$.

Absorbiren 1 At. Traubenzucker . .	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$
noch 12 » Sauerstoff	O_{12}
	$C_{12}\,H_{24}\,O_{24}$

so entstehen:

6 At. Ameisensäure . . .	$C_{12}\,H_{12}\,O_{18}$
6 » Wasser	$H_{12}\,O_6$
	$C_{12}\,H_{24}\,O_{24}$.

Auch ist $C_{12}\,H_{12}\,O_6 + O_{12} = C_{12}\,H_{12}\,O_{18}$.

Die Wirkung der Säuren ist aber verschieden 1) nach der Säure und 2) nach der angewandten Menge derselben. 1 Theil Salpetersäure oder Schwefelsäure bringt dieselbe Wirkung hervor wie 10 Theile Weinsäure oder Oxalsäure und wie 16 Theile Phosphorsäure oder Arseniksäure. 0,372 Gramm Schwefelsäure zu einer Lösung von 100 Gramm Zucker in 300 Gramm Wasser gesetzt, erzeugten erst nach 35stündigem Sieden einen Niederschlag von Humus. 2,399 Gramm zeigten dieselbe Wirkung nach 14 Stunden, 6,210 Gramm nach 9 Stunden und 14,746 Gramm nach 2 Stunden.

Die Säuren selbst erleiden bei dieser Zersetzung des Zuckers keine Veränderung, auch treten sie in keine Verbindungen ein. (*Boullay*, Pogg. Ann. XX. 65 und *Malaguti*, Ann. de chim. et de phys. LIX. 407 und Pogg. Ann. XXXVII. 106.)

8) Schwefelsäurehydrat bräunt in der Kälte den Rohrzucker, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Die entstandene Masse löst sich vollkommen in Wasser, ohne Abscheidung von Kohle. Wird die Schwefelsäure durch Kalk gefällt, so bleibt in der Auflösung eine braune, süsslich schmeckende Substanz, welche durch Verdunsten der Auflösung erhalten werden kann. Sie brennt beim Anzünden unter Entwicklung schwefliger Säure.

9) Kalihydrat mit Zucker geschmolzen, giebt Kleesäure (S. 2). Ein wenig Kali mit einer verdünnten Zuckerlösung gekocht, erzeugt gleichfalls Humussäure und bei Zutritt der Luft Ameisensäure; ob zuerst Traubenzucker gebildet wird, ist nicht bekannt.

Verbindungen des Zuckers.

Der Zucker besitzt die Fähigkeit, sich mit mehreren Salzbasen zu verbinden, und hat demnach schwach saure Eigenschaften. Wird Zucker in einer Auflösung von Kali gelöst, so verliert er seine Süssigkeit und giebt nach dem Abdampfen eine in Weingeist unlösliche Masse. Wird das Kali in dieser Verbindung genau durch Schwefelsäure gesättigt, so nimmt der Weingeist wieder unveränderten Zucker auf. Die wässrige Lösung des Zuckerkalis löst Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Die Hydrate der alkalischen Erde werden vom Zucker in grosser Menge aufgelöst. Die Auflösung besitzt keinen süssen Geschmack, und hinterlässt nach dem Abdampfen eine gelbliche, nicht krystallisirbare, Gummiähnliche Masse, welche in Weingeist unlöslich ist, aus der wässrigen Auflösung durch Weingeist niedergeschlagen werden kann, und aus 2 At. Kalk und 1 At. Zucker bestehen soll. Zucker soll die Hälfte seines Gewichtes Kalk aufzulösen im Stande sein. Wird in die Auflösung Kohlensäure geleitet, so fällt kohlensaurer Kalk zu Boden, und die Flüssigkeit nimmt wieder den süssen Geschmack an. Bleibt die Verbindung des Kalks, in ein wenig Wasser gelöst, lange Zeit der Luft ausgesetzt, so setzt sich kohlensaurer Kalk in kleinen rhomboëdrischen Krystallen ab, und die Masse verwandelt sich in einen farb- und geschmacklosen Kleister, der beim Abdampfen eine feste, Gummi-ähnliche Masse hinterlässt, welche sich wieder in Wasser löst, und aus der Auflösung durch essigsaures Bleioxyd und Weingeist gefällt werden kann.

Wird Ammoniakgas mit fein geriebenem Zucker über Quecksilber in Berührung gebracht, so wird es von dem letztern absorbirt. Der Zucker zieht sich zu einer weissen, mit dem Messer schneidbaren Masse zusammen, welche schwach nach Ammoniak riecht. An der Luft zersetzt sich die Verbindung vollständig; das Ammoniak entweicht als Gas und der Zucker bleibt unverändert

zurück. Diese Ammoniakverbindung besteht aus 90,21 Zucker, 4,72 Ammoniak und 5,00 Wasser, oder aus 2 At. Zucker, 2 At. Wasser und 1 At. Ammoniak.

Mit Bleioxyd giebt der Zucker 2 Verbindungen, von denen die eine auflöslich, die andere unauflöslich ist. Die auflösliche Verbindung wird erhalten, wenn wenig Bleioxyd mit Zuckerlösung in Berührung gebracht wird; es entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt. Nach dem Abdampfen bleibt eine zähe Masse zurück, welche an der Luft wieder feucht wird. Wird eine Zuckerlösung mit einem Ueberschuss von Bleioxyd digerirt, oder damit gekocht, so setzen sich aus der filtrirten kochendheissen Lösung nach 24 Stunden in verschlossenen Gefässen weisse Flocken ab, welche im luftleeren Raume getrocknet werden müssen, um durch die Kohlensäure der Luft nicht zersetzt zu werden. Sie ist weiss, voluminös, geschmacklos, und weder in kaltem noch kochendem Wasser löslich. Säuren, selbst neutrales essigsaures Bleioxyd, scheiden unveränderten Zucker aus. Die Verbindung besteht aus 58,26 Bleioxyd und 41,74 Zucker, oder aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Zucker. Der Zucker ist in dieser Verbindung im wasserfreien Zustande enthalten.

Ueber die Verbindungen des Zuckers vergl. *Hunton.* Lond. and Edinb. Journ. May. 1837. 152.

G u m m i.

Arabin.

$C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 172,56. $O = 100$. 2251,4.

100 Theile C 42,58. H 6,37. O 51,05.

Von *Berzelius*, *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Prout* und mehreren andern Chemikern wurde das arabische Gummi untersucht. Dasselbe verliert nach *Berzelius* Untersuchungen durch Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser. (*Berzelius.* Annal. de chim. et de phys. XCV. 77.) Ueber das Arabin *Guerin-Varry.* (Annal. de chim. et de phys. XLIX. 248.)

Vorkommen. Das Gummi ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und fliesst bisweilen von selbst aus den Pflanzen aus, so aus verschiedenen Species von Acacia und Prunus etc. In denselben wird das Gummi in concentrirter Auflösung in eigenen Röhren geführt, fliesst beim Bersten derselben aus und trocknet auf der Rinde zu gelben tropfenförmigen Massen ein. Manche Pflanzentheile enthalten das Gummi in einer solchen Menge, dass das wässrige Infusum derselben als eine concentrirte Lösung von Gummi angesehen werden kann, so namentlich die Eibischwurzel, Malven etc.

Bildung. 1) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Holzfaser (S. 298). 2) Durch Einwirkung der Diastase auf Stärke. 3) Bei der freiwilligen Zersetzung der Stärke (S. 213). 4) Bei dem Rösten der Stärke (S. 317). 5) Bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke etc.

Darstellung. Um das Gummi im reinen Zustande aus den sogenannten schleimigen Pflanzen zu erhalten, werden diese zuerst mit kochendem Weingeist ausgezogen, dann mit kaltem Wasser behandelt, welches das Gummi löst und die vorhandene Stärke und den Pflanzenschleim zurücklässt. Die Lösung des Gummis wird abgedampft, das Gummi aus der abgedampften Flüssigkeit durch Weingeist gefällt und getrocknet.

Das *arabische* und *Senegal*-Gummi, welches aus verschiedenen Acacienarten im Ober-Aegypten und am Senegal ausfliesst und an der Luft erhärtet, kann als das chemisch reine Gummi angesehen werden. Das *Kirschgummi*, welches im Sommer aus den Kirschen- und Pflaumenbäumen ausschwitzt, ist ein Gemenge von Gummi und Pflanzenschleim. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Gummi verschiedener Pflanzen verschieden ist, und ebenso scheint auch das künstlich bereitete Gummi mit dem Pflanzengummi nicht übereinzukommen, wenn auch gleich in sehr vielen Beziehungen sich übereinstimmende Eigenschaften vorfinden. Die meisten Untersuchungen beziehen sich auf das arabische Gummi. Manche Chemiker unterscheiden Gummi und Schleim, und verstehen unter Gummi das arabische Gummi und unter Schleim z. B. das Gummi von Eibischwurzel.

Eigenschaften. Das Gummi zeichnet sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus: Es besitzt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren, ist farblos, geruchlos, durchscheinend, auch durchsichtig, klar, farblos (bisweilen durch fremde Stoffe gefärbt), hat einen glasigen Bruch, keinen Geruch und einen faden Geschmack. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich, und bildet eine Flüssigkeit, die geschmack- und geruchlos, und bei einem gewissen Grad der Concentration dickfliessend und klebrig ist und Mucilago genannt wird. Die Schleimigkeit ist Ursache, dass sich fein vertheilte Stoffe aus der Auflösung nicht sogleich absetzen; wesshalb auch Gummi zur Bereitung der künstlichen Oelmilche angewandt wird. Ebenso verhindert sie die Fällung des gerbstoffsauren Eisenoxyds aus der Tinte; ferner die Krystallisation des Zuckers und leicht auflöslicher Salze. Das Gummi ist unauflöslich in Alkohol und Aether. Sein spez. Gew. ist 1,31 — 1,48. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Gummilösung polarisirt das Licht nach Links.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Auflösung von Gummi wird, längere Zeit sich selbst überlassen, sauer; ob Milchsäure oder Essigsäure gebildet werden, ist nicht untersucht.

2) Durch Einwirkung von Diastase auf eine Gummilösung bei höherer Temperatur wird dieselbe in Traubenzucker übergeführt.

1 At.	Gummi	$C_{12}H_{22}O_{11}$
+ 1 »	Wasser	H_2O
= 1 »	Traubenzucker .	$C_{12}H_{24}O_{12}$.

3) Bei der trocknen Destillation sowohl für sich als mit Kalk verhält sich das Gummi wie die Stärke und der Rohrzucker.

4) Salpetersäure zersetzt das Gummi und liefert eine eigenthümliche Säure, Schleimsäure, deren Quantität 0,14 bis 0,26 vom Gewicht des Gummis beträgt.

1 At.	Gummi	$C_{12}H_{22}O_{11}$
+ 15 »	Sauerstoff . . .	O_{15}
		$C_{12}H_{22}O_{26}$

können liefern:

1 At.	Schleimsäure . .	$C_6H_{10}O_8$
6 »	Kohlensäure . .	C_6O_{12}
6 »	Wasser	$H_{12}O_6$
		$C_{12}H_{22}O_{26}$.

Auch könnte angenommen werden, das Gummi werde als Ganzes oxydirt.

1 At.	Gummi	$C_{12}H_{22}O_{11}$
+ 6 »	Sauerstoff . . .	O_6
		$C_{12}H_{22}O_{17}$

geben:

2 At.	Schleimsäure . .	$C_{12}H_{20}O_{16}$
1 »	Wasser	H_2O
		$C_{12}H_{22}O_{17}$.

Durch die Bildung von Schleimsäure unterscheidet sich das Gummi wesentlich von der Stärke und Rohrzucker. Durch fortgesetzte Digestion mit Salpetersäure wird Kleesäure gebildet.

5) Nach *Liebig* wirkt auf trocknes Gummi Chlor nicht ein (Pogg. Annal. XV. 570). Nach *Simonin* (Annal. de chim. et de phys. L. 319) wird das Gummi, wie der Rohrzucker, durch eine lange fortgesetzte Wirkung des Chlorgases zerstört, und in eine eigene, nicht krystallisirende Säure (Zuckersäure?) verwandelt, vielleicht, wie *Berzelius* vermuthet, ein Gemenge von Aepfelsäure mit Gummi. Nach *Vauquelin* soll durch Einwirkung von Chlorgas auf eine Gummilösung Citronensäure gebildet werden.

6) Die Einwirkung des Broms ist nicht bekannt. Iod verändert das Gummi nicht.

7) Säuren scheinen das Gummi nicht leichter aufzulösen, als das Wasser. In hoher Temperatur führen sie dasselbe in Traubenzucker über. Gummipulver wird, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, in dasselbe Gummi verwandelt, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzfaser entsteht (S. 298). Wird das Gemisch von Gummi und Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Gummi zuerst in dasselbe Gummi, welches aus der Stärke erhalten wird, und zuletzt in Traubenzucker; jedoch behält das neue Gummi die Fähigkeit, mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, was bei dem Gummi, aus Stärke dargestellt, nicht der Fall ist.

Verbindungen des Gummis.

Das Gummi besitzt gleich dem Zucker schwach saure Eigenschaften und vereinigt sich leicht mit den Basen. Eine Verbindung von Gummi mit Kali wird erhalten, wenn eine concentrirte Auflösung von Gummi mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt wird. Die Masse gesteht zuerst, löst sich aber wieder vollständig auf. Wird zu dieser Auflösung, welche Kali im Ueberschuss enthält, Weingeist gefügt, so wird die Verbindung des Gummi mit dem Kali ausgeschieden, während das überschüssige Kali in der Auflösung zurückbleibt. Das Gummikali ist in Wasser auflöslich; ebenso auch die Verbindungen mit den übrigen Alkalien und mit den Erden, und werden aus der Auflösung durch Weingeist niedergeschlagen. Auch mit dem Bleioxyd giebt das Gummi eine bestimmte chemische Verbindung, bestehend aus gleichen Atomen Gummi und Bleioxyd. Sie wird erhalten, wenn Gummiauflösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Die Masse ist nach dem Trocknen weiss und leicht zu pulvern. Gummi verliert in seiner Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser, wie es beim Rohrzucker der Fall ist.

Das *arabische Gummi* zeichnet sich ferner dadurch aus, dass es mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali eine unauflösliche, aus Gummi, Kali und Kieselerde bestehende Verbindung liefert, während eine Verbindung von Gummi und Kali in der Auflösung zurückbleibt. Auch wird dasselbe, ähnlich der Stärke, von einer Boraxlösung coagulirt; das Gleiche erfolgt auch, wenn eine Gummilösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt wird. Diese Niederschläge lösen sich in freier Säure. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Gummilösung einen Niederschlag.

Der *im Wasser lösliche Theil des Kirschgummi* soll nach *Guerin-Varry* aus C_{12} H_{20} O_{10} bestehen; es giebt mit Wasser eine weniger schleimige Flüssigkeit wie das Acaciengummi, und wird weder von kieselsaurem Kali, noch schwefelsaurem Eisenoxyd, noch salpetersaurem Eisenoxydul gefällt. Dagegen giebt es mit doppelt Chlorzinn eine weisse unlösliche Gallerte. Nach *Guerin-Varry* (l. c.) ist das Kirschgummi ein Gemenge von 0,521 gewöhnlichem Gummi und 0,349 Pflanzenschleim (Cerasin), welcher durch anhaltendes Kochen in gewöhnliches Gummi übergeführt werden kann.

Gummi von *gerösteter Stärke* bildet eine rothgelbe Masse, riecht wie angebranntes Brod, besitzt einen glasigen Bruch und lässt sich leicht pulvern. Es wird, wie die Stärke, von Barytwasser, von basisch-essigsaurem Bleioxyd und Galläpfeltinctur gefällt, welche letztere weder mit Acaciengummi noch mit Kirschgummi einen Niederschlag hervorbringt; aber mit kieselsaurem Kali giebt es keinen Niederschlag.

Das Gummi *von der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters* ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, und wird weder von basisch-essigsaurem Bleioxyd noch von Galläpfelinfusion gefällt. Von Barytwasser wird es nur schwach getrübt.

Gummi, welches *durch Behandlung der Holzfaser, Stärke und des arabischen Gummis mit Schwefelsäure* dargestellt wird (Dextrin), ist nach dem Trocknen blassgelb, durchscheinend, von muschligem glänzenden Bruch, geruchlos, und in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöslich. Es wird sowohl von Barytwasser als von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Das durch *die Diastase oder durch Einwirkung von Malz aus Stärke* dargestellte Gummi ist löslich in Wasser und schwachem Weingeist. Die wässrige Lösung wird von Iod nicht gebläut; auch nicht gefällt von Galläpfeltinctur, Bleiessig, Kalk und Barytwasser, Knochenkohle, gallertartige Thonerde, Oxyde, Metallsalze (weder aus sauren noch alkalischen Lösungen); hingegen wird es gefällt durch starken Weingeist, und zwar in Gestalt eines dicken Schleimes.

Pflanzenschleim.

Bassorin, Prunin, Tragantin, Cerasin.

C_{12} H_{22} O_{11} (?).

Nach *Guerin-Varry* soll der Pflanzenschleim von Tragant (Astragalus creticus) aus C_9 H_{22} O_{11} oder in 100 Theilen C 37,28, H 6,85, O 55,87, und der von Gummi Bassorin aus C_{10} H_{22} O_{11} bestehen. Der Pflanzenschleim des Kirschgummi soll aus C_{12} H_{20} O_{10} bestehen (Annal. de chim. et de phys. XLIX. 248). Diese Analysen

verdienen jedoch wenig Zutrauen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass der Pflanzenschleim vom gewöhnlichen Gummi nicht verschieden ist.

Vorkommen. Der Pflanzenschleim ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, so in dem Bockshornsaamen (Trigonella Foenum graecum), dem Flöhsaamen (Plantago Psyllium), dem Leinsaamen (Linum usitatissimum), Quittenkörnern (Pyrus Cydonia); ferner im Tragantgummi, Kirschgummi etc. etc. *Guerin-Varry* (l. c.) unterscheidet Bassorin und Cerasin. Das Bassorin hat seinen Prototyp im Bassoragummi, und das Cerasin ist, wie bereits schon erwähnt (S. 332), in dem von Prunusarten abstammenden Gummi enthalten. Die Verschiedenheit beider Arten von Pflanzenschleim soll darin bestehen, 1) dass das Cerasin, mit Wasser längere Zeit geschüttelt, sich in gewöhnliches Gummi verwandeln soll, was beim Bassorin nicht der Fall ist; 2) dass es mit Salpetersäure weniger Schleimsäure giebt (nur 14 pr. c., Bassorin 22,5 pr. c.). Auch soll das Cerasin, wie bereits schon angegeben wurde, eine vom Bassorin verschiedene Zusammensetzung haben. Diese Verschiedenheiten sind jedoch nur sehr unbedeutend. Der Pflanzenschleim unterscheidet sich vom Gummi hauptsächlich dadurch, dass das Gummi sich wirklich in Wasser löst; der Pflanzenschleim hingegen mit Wasser nur zu einer schleimigen, gallertartigen Masse aufquillt. *L. Gmelin* (dessen Handbuch der theoretischen Chemie II. 778) hat gefunden, dass der Pflanzenschleim von Tragantgummi mit Wasser und etwas Salzsäure digerirt, sich, mit Zurücklassung von etwas Stärkmehl, im Wasser zu einer klaren Flüssigkeit auflöst. Das Filtrat gab mit kleesaurem Kali einen bedeutenden Niederschlag von kleesaurem Kalk; Weingeist schied aus ihm dicke Flocken ab, die in kaltem Wasser grösstentheils löslich waren; die erhaltene Lösung fällte stark Barytwasser und Bleiessig. Auch will *Biltz* gefunden haben, dass das Gummi der Syringa vulgaris durch Hinzufügen von Kalkwasser in dem Pflanzenschleim ähnliche Gallerte verwandelt werden kann. Nach *Buchholz* wird auch der Pflanzenschleim vom Tragantgummi durch ½stündiges Kochen in gewöhnliches Gummi verwandelt. *L. Gmelin* spricht daher die Vermuthung aus, dass der Pflanzenschleim eine Verbindung von Gummi mit Kalk, dem etwas Stärkmehl beigemengt ist, sein kann. *Raspail* hält den Pflanzenschleim für ein Gemenge von Gummi, Kleber und salzartigen Theilen.

Darstellung. Der Pflanzenschleim wird am leichtesten erhalten, indem Leinsaamen oder Tragantgummi mit 1000 — 1200 Theilen kaltem Wasser übergossen und 24 Stunden darüber stehen gelassen wird. Die aufgequollene schleimige Masse wird vom Ungelösten

abgegossen. In dem aufgequollenen Zustande stellt der Pflanzenschleim eine farblose, durchsichtige Masse dar.

Eigenschaften. Nach dem Eintrocknen bildet er eine weisse, durchscheinende, harte Masse, welche geschmack- und geruchlos ist, und von Neuem in Wasser aufquillt.

In den *Zersetzungen* und *Verbindungen* kömmt der Pflanzenschleim sehr mit dem Gummi überein. Mit Salpetersäure behandelt, giebt er Schleimsäure und Kleesäure. Der Schleim von *Tragantgummi* giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen starken Niederschlag; ebenso mit Chlorzinn und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der *Leinsaamenschleim* wird von Alkohol, von neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd, und von einfach Chlorzinn gefällt. Chlor, Iod, kieselsaures Kali, Borax, schwefelsaures Eisenoxyd und Galläpfelinfusion zeigen keine Wirkung. 1 Gran *Quittenschleim* reicht hin, um 1 Unze Wasser in einen dicken Schleim zu verwandeln. Derselbe wird von basisch-essigsaurem Bleioxyd und einfach Chlorzinn vollständig niedergeschlagen; kieselsaures Kali und Galläpfeltinctur bringen keine Fällung hervor; auch Bleizucker, doppelt Chlorzinn, schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul veranlassen eine nur unbedeutende Trübung. Unter *Salep* wird die Wurzel mehrerer Orchisarten (Orchis mascula, morio, pyramidalis etc.) verstanden. Diese Wurzeln enthalten, ausser ein wenig Gummi und Stärke, grösstentheils Pflanzenschleim. Chlorwasserstoffsäure verwandelt den Schleim in eine dünnflüssige Flüssigkeit.

Einige Pflanzenschleime liefern bei der trocknen Destillation Ammoniak.

Calendulin.

Von *Geiger* dargestellt worden (Diss. de Calendula officinali. Heidelbg. 1818).

Vorkommen. In den Blättern und Blumen von Calendula off.

Darstellung. Das weingeistige Extract der Blüthen und Blätter der Calend. off. wird mit Wasser und Aether behandelt, welche das Calendulin ungelöst zurücklassen.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen erscheint das Calendulin als eine gelbliche, durchscheinende, spröde Masse. Im Wasser schwillt es zu einer farblosen, durchsichtigen Gallerte auf. In Weingeist ist das Calendulin leicht löslich, wodurch es sich von dem Gummi und Pflanzenschleim unterscheidet. Die weingeistige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch. Wird die Auflösung in absolutem Weingeist abgedampft, so bleibt das Calendulin in Gestalt von Flocken zurück, welche, mit Wasser übergossen,

gelatiniren; enthält der Weingeist Wasser, so wird durch Abdampfen eine Gallerte erhalten. In verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure ist es unlöslich; in wässrigem Kali und Ammoniak ist es löslich, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in Gestalt von Flocken gefällt. In concentrirter Essigsäure löslich. Die weingeistige Lösung fällt nicht den in Weingeist gelösten Bleizucker und Sublimat.

Gallerte.

Pektin, von πηκτις coagulum.

Nach *Mulder:*

$$C_{12}\,H_{16}\,O_{10} = C_{12}\,H_{16}\,O_8 + O_2 = C_{12}\,H_{20}\,O_{10} - H_4.$$

100 Theile C 45. H 4,95. O 49,58.

Atom-Gewicht $H_2 = 1.$ 161,23. $O = 100.$ 2017,08.

Von *Braconnot* untersucht (Ann. de chim. et de phys. XXX. 96).

Vorkommen. Die Pflanzengallerte ist sehr verbreitet und findet sich vielleicht in jeder Pflanze. Sie findet sich in sehr vielen Wurzeln, wie in der von Scorzonera hispanica, Apium graveolens, Daucus Carota, Brassica Napus, Poeonia officinalis etc.; in den Knollen von Dahlia pinnata, Helianthus tuberosus, Allium Cepa; in den Stengeln und Blättern krautartiger Gewächse; in den innern Rindentheilen sämmtlicher Pflanzen; in den Obstarten, wie Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Aprikosen, Johannisbeeren, Kürbisfrüchten etc.

Darstellung. Der ausgepresste Saft von fleischigen Früchten wird filtrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch die Gallerte entweder sogleich, oder nach einigen Tagen sich in Gestalt einer Gelatina abscheidet. Dieselbe wird auf ein Filter gebracht, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Im getrockneten Zustande erscheint die Gallerte als eine halbdurchscheinende Masse, wie Hausenblase; sie ist geruchlos und besitzt einen sehr faden Geschmack. In Wasser quillt sie auf; 100 Theile Wasser geben einen Kleister, mehr eine gelatinirende Flüssigkeit.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation giebt die Gallerte die gewöhnlichen Produkte, und hinterlässt eine Kohle, welche beim Verbrennen eine Asche liefert, welche phosphorsaure Kalkerde enthält.

2) Mit Salpetersäure behandelt, liefert sie Schleimsäure und Kleesäure.

3) Die Einwirkungen des Chlors, Broms und Iods sind nicht untersucht.

4) Die gallertige Auflösung in Wasser wird durch Säuren nicht coagulirt; dass die Gallerte durch längere Einwirkung verdünnter Säuren in Traubenzucker verwandelt werde, ist nicht wahrscheinlich. Wird

die Gallerte mit Salzsäure vermischt, so wird das Gemisch roth, und es bildet sich eine rothflockige Substanz, welche in Ammoniak unlöslich ist.

5) Kaustische Alkalien verwandeln die Gallerte in Gallertsäure und verbinden sich mit der letztern zu gallertsauren Salzen; Ammoniak verändert die Gallerte nicht. Kohlensaures Kali bildet Gallertsäure; kohlensaures Natron hingegen nicht.

Verbindungen. Die wässrige Lösung der Gallerte wird von den Baryt-, Strontian- und Beryllerdesalzen, ferner von den Quecksilberoxydul-, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydsalzen gefällt. Dagegen bringen die Salze von Kalk und Thonerde, von Quecksilber- und Silberoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Brechweinstein, kieselsaures Kali und Gerbsäure keinen Niederschlag hervor.

Gallertsäure.

Pektinsäure.

Von *Braconnot* entdeckt (l. c.).

Vorkommen. Die Gallertsäure scheint in Verbindung mit Kalk in mehreren Pflanzen vorzukommen.

Bildung. Durch Einwirkung von reinen Alkalien auf Gallerte; bei dieser Bildung der Gallertsäure erleidet die Zusammensetzung der Gallerte keine Aenderung, und es nimmt dieselbe nur einen sauren Charakter an, ohne eine sonstige Veränderung zu erleiden. (*Mulder* Bulletin de Neiderlande 1838. 13—18.)

Darstellung. Gelbe Rüben oder Selerie werden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei wird ausgepresst, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann abermals mit Wasser ausgewaschen. 50 Theile des ausgepressten Rückstandes werden mit 1 Theil Kalihydrat und 300 Theilen Wasser erhitzt, und aus der entstandenen dicken, schleimigen, wenig alkalischen Flüssigkeit die Gallertsäure niedergeschlagen. Diese wird mit reinem Wasser vollkommen ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Die Gallertsäure besitzt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren, sondern bildet im trocknen Zustande weisse, durchsichtige Schuppen; sie schmeckt im feuchten Zustande deutlich sauer und röthet Lakmuspapier. Von kaltem Wasser wird sie nur sehr unbedeutend aufgelöst; kochendes nimmt mehr davon auf. Die filtrirte Auflösung ist farblos und gesteht nicht beim Erkalten; sie wird aber von Alkohol, Kalkwasser, Barytwasser, Säuren und Salzen zu einer durchsichtigen farblosen Gallerte coagulirt; sogar Zucker, welcher darin aufgelöst wird, verwandelt die Lösung nach einiger Zeit in ein Gelée, und auf diesem Umstand beruht die

Bildung von Gelée aus dem Safte von Aepfeln, Kirschen, Stachelbeeren, Johannisbeeren etc.; er gesteht nämlich, wenn er mit Zucker versetzt wird, zu einer Gallerte. Es scheint, dass die genannten Substanzen dem Wasser die Fähigkeit nehmen, die Gallertsäure aufgelöst zu erhalten.

Die *Salze der Gallertsäure* behalten ihre Eigenschaft, Gallerte zu bilden, bei, aber nur die mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich. Diese Auflösung gelatinirt durch Auflösen anderer Salze. Sie besitzen in diesem Zustande keinen Geschmack, und sind nur durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge zu erkennen. Die Salze der Gallertsäure mit Erden und Metalloxyden werden durch doppelte Zersetzung erhalten und in gallertartigen Klumpen niedergeschlagen. Das gallertsaure Kali kann als Gegengift bei vielen Metallvergiftungen angewandt werden, weil die Gallertsäure fast mit allen Metallen unlösliche Verbindungen bildet, besonders aber bei Blei- und Kupfervergiftungen.

Schleimsäure.

Acidum mucicum.

Wasserfrei, in Verbindung mit Silberoxyd, $C_6\ H_8\ O_7$.
Für sich und im Bleisalz $C_6\ H_8\ O_7 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 82,72. $O = 100$. 1208,546.
100 Theile C 37,949. H 4,130. O 57,921.

Von *Berzelius* wurde die reine Säure und das Bleisalz analysirt. *Malaguti* untersuchte das Silbersalz, und *Liebig* die reine Säure. (Pogg. Ann. XXXI. 344.)

Bildung. Wie bereits angegeben wurde, entsteht die Schleimsäure durch Behandlung des Gummis, Pflanzenschleimes und der Gallerte mit Salpetersäure. Auch entsteht sie auf gleiche Weise aus dem Milchzucker (s. diesen). Je verdünnter die Salpetersäure ist, desto mehr Milchsäure wird gebildet; jedoch entstehen nebenbei noch Kleesäure und Zuckersäure.

Darstellung. Gummi oder Milchzucker werden in einer Retorte mit 6 Theilen verdünnter Salpetersäure so lange erhitzt, bis die Salpetersäure überdestillirt ist. Beim Erkalten des Rückstandes fällt die Schleimsäure als weisses Pulver nieder, welches auf einem Filtrum gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Die aus Gummi dargestellte Säure soll nach *Laugier* (Gilbert's Annal. XXXXII. 228) schleimsauren und kleesauren Kalk enthalten; durch mehrmaliges Digeriren mit sehr verdünnter Salpetersäure kann der kleesaure Kalk entzogen werden.

Eigenschaften. Die Schleimsäure erscheint als ein sandiges weisses Pulver, welches Lakmus röthet und einen schwach säuer-

lichen Geschmack besitzt. Sie bedarf zu ihrer Auflösung 60 — 80 Theile kochendes Wasser, und beim Erkalten schlägt sich ¼ wieder aus der Lösung nieder.

Zersetzungen. 1) Wird die Schleimsäure einer trocknen Destillation unterworfen, so entstehen brenzliche Produkte und Brenzschleimsäure.

	2 At. Schleimsäurehydrat .	$C_{12}\,H_{20}\,O_{16}$
zerfallen in:		
	1 At. Brenzschleimsäure .	$C_{10}\,H_6\,O_5$
	2 » Kohlensäure . . .	$C_2\,O_4$
	7 » Wasser	$H_{14}\,O_7$
		$C_{12}\,H_{20}\,O_{16}$.

2) Wird eine kochendheisse Auflösung von Schleimsäure schnell abgedampft, so bildet sich Metaschleimsäure.

3) Erhitztes Vitriolöl schwärzt die Säure.

Schleimsaure Salze.

Die Schleimsäure ist eine schwache Säure, und giebt mit den meisten Basen unauflösliche Salze. Löslich sind die Salze von Kali, Natron, Lithon und Ammoniak. Aus der wässrigen Lösung dieser Salze wird die Schleimsäure durch Salzsäure vollständig gefällt. Die Sauerstoffmenge der Säure verhält sich zu der der Basis wie 7 : 1. *Berzelius* bemerkt (dessen Lehrbuch der Chemie VIII. 35), dass es ein bemerkenswerther Umstand sei, dass die Säuren, welche wie die Schleimsäure, Weinsäure, Phosphorsäure in metamorphischen Modificationen vorkommen können, mit Ausnahme der Citronensäure, alle Säuren sind, welche 5 und 7 Atome Sauerstoff enthalten. Dies scheine anzudeuten, dass ein solcher Zustand, wenn auch nicht ausschliesslich ihnen angehörend, wenigstens bei ihnen leichter hervorgebracht werden kann, als bei anderen.

Metaschleimsäure.

Paraschleimsäure.

Für sich und im Silbersalz $C_6\,H_{10}\,O_8$.

100 Theile C 34,72. H 4,72. O 60,56.

Von *Malaguti* untersucht und analysirt. (Journal de Pharmacie 1835. XII.)

Bildung. Ist bei der Schleimsäure angegeben worden.

Darstellung. Zu siedendem Wasser wird so viel Schleimsäure gesetzt, als es zu lösen vermag, und die Auflösung zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, dann das Ganze einer freiwilligen Verdunstung überlassen. Anfangs bildet

sich ein weisser flockiger Niederschlag, und durch allmählige Verdunstung eine krystallinische Kruste, auf deren Oberfläche deutliche Krystalle zu beobachten sind.

Eigenschaften. Die Metaschleimsäure hat einen viel saurern Geschmack als die Schleimsäure. Sie ist sowohl in kaltem als siedendem Wasser löslicher als die Schleimsäure. Auch unterscheidet sie sich von der letztern durch ihre Auflöslichkeit in Weingeist.

Im Allgemeinen zeigt die Metaschleimsäure dieselben Reactionen wie die Schleimsäure. Wird Metaschleimsäure in kochendem Wasser gelöst, so schlägt sich während des Erkaltens wieder gewöhnliche Schleimsäure nieder. Bei der trocknen Destillation liefert die Metaschleimsäure Brenzschleimsäure. Die Löslichkeit der metaschleimsauren Salze ist grösser als die der schleimsauren Salze, mit Ausnahme des metaschleimsauren Ammoniaks. Die löslichen metaschleimsauren Salze werden wieder in schleimsaure Salze übergeführt, wenn sie einmal in ihren wässrigen Auflösungen krystallisirt waren. Wird zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eine Auflösung von Schleimsäure gesetzt, so erfolgt sogleich ein weisser, starker, sehr leichter Niederschlag. Wird derselbe Versuch mit einer Auflösung von Metaschleimsäure gemacht, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; nach einiger Zeit jedoch bildet sich ein körniger, schwerer Niederschlag. Das Gleiche erfolgt auch, wenn Schleimsäure und Metaschleimsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht werden.

Brenzschleimsäure.

Acidum pyromucicum.

Im Silbersalz $C_{10}\ H_6\ O_5$.
Für sich $C_{10}\ H_6\ O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 104,20. $O = 100$. 1301,819.
100 Theile C 58,7. H 2,9. O 38,4.

Von *Boussingault* und *Malaguti* analysirt. (Pogg. Ann. XXXVI. 78.) Die Analysen beider Chemiker stimmen mit einander überein. Schon *Scheele* hat die Brenzschleimsäure beobachtet; *Tromsdorf* hielt sie für ein Gemenge von Bernsteinsäure und Brenzweinsäure; *Houton-Labillardière* hat ihre Eigenthümlichkeit nachgewiesen. (Ann. de chim. et de phys. IX. 365.)

Darstellung. Schleimsäure wird einer trocknen Destillation unterworfen und das erhaltene Sublimat und Destillat mit der 4fachen Menge Wasser vermischt. Die reine, vom brenzlichen Oele abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft. Nach dem Erkalten scheidet

sich die Brenzschleimsäure ab, welche durch abermaliges Auflösen, Kochen mit Kohle, und Sublimation gereinigt wird.

Eigenschaften. Die Brenzschleimsäure bildet weisse, lange Blätter, sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 130° und verflüchtigt sich bei etwas höherer Temperatur unzersetzt in weissen, stechenden Dämpfen, welche sich zu langen Nadeln condensiren. Sie ist in 28 Theilen Wasser von 15° und in 4 Theilen siedendem Wasser löslich. Aus der heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten ein Theil heraus.

An der Luft verbrennt sie mit heller Flamme. Salpetersäure äussert keine zersetzende Wirkung; sie kommt demnach in vieler Beziehung mit der Benzoesäure überein; sie unterscheidet sich aber von derselben durch eine grössere Löslichkeit in kaltem Wasser.

Die brenzschleimsauren Salze haben keinen bestimmten Charakter. Mit Ammoniak bildet sie ein neutrales und ein saures Salz. Die alkalischen Salze sind in Wasser löslich; auch mit Eisenoxydul und Zinkoxyd giebt die Säure lösliche Salze; das Eisenoxydsalz ist in Wasser unlöslich und besitzt eine gelbe Farbe.

Das Hydrat der Brenzschleimsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Brenzcitronensäure, aber ein doppelt so grosses Atom-Gewicht.

1 At. Brenzschleimsäurehydrat . $C_{10}\,H_8\,O_6$
= 2 » Brenzcitronensäure . . . $C_{10}\,H_8\,O_6$.

Milchzucker.

Wasserfrei $C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$ (?).
Für sich $C_{12}\,H_{24}\,O_{12} = C_{12}\,H_{22}\,O_{11} + aq. = C_{12}\,H_{20}\,O_{10} + 2\,aq.$
100 Theile (krystallisirt) C 40,45. H 6,61. O 52,64.

Nach einer Analyse von *Berzelius* (Ann. de chim. XCV. 67) besteht der krystallisirte Milchzucker aus $C_{10}\,H_{20}\,O_{10}$, wovon 2 At. Wasser sind, so dass also der wasserfreie Milchzucker aus $C_{10}\,H_{16}\,O_8$ zusammengesetzt wäre. Nach einer Analyse von *Liebig* (Pogg. Annal. XXXI. 344) besteht der krystallisirte Milchzucker aus $C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$. *Berzelius* bemerkt (Jahresbericht 1836. 296): »es wäre möglich, dass es in einer Zusammensetzung, welche durch $C\,H_2\,O$ ausgedrückt werden kann, eine Veränderlichkeit giebt, wie z. B. bei der Citronensäure, welche bewirkt, dass, wenn die relative Anzahl der Atome immer richtig beschaffen gefunden wird, mehrere Atome gemeinschaftlich in die Umsetzung eingehen. Hier bringen z. B. 6 Atome ein gleiches Resultat hervor, wie 5 nach *Liebig*'s

Formel. Doch müssen neue Versuche über den Wassergehalt und über die Sättigungscapacität des Milchzuckers die Frage entscheiden.« Die Umwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker erfolgt, wie gezeigt werden wird, unter denselben Umständen wie die von Rohrzucker, Stärke und Gummi, und desshalb scheint die von *Liebig* angegebene Formel mehr Wahrscheinlichkeit zu haben als die von *Berzelius* vorgeschlagene.

Vorkommen. Findet sich nur in der Milch der Säugethiere.

Bildung. Künstlich konnte der Milchzucker noch nicht dargestellt werden.

Darstellung. Die von der Butter und dem Kässtoff befreite Milch (Molken) wird bis zur Honigsdicke verdunstet. Nach dem Erkalten schiesst der Milchzucker in Krystallen an. Er wird durch wiederholtes Auflösen, Klären und Krystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Der krystallisirte Milchzucker bildet weisse, 4seitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen von blättrigem Gefüge; er besitzt ein spez. Gew. von 1,543. Er ist sehr hart, namentlich härter als der Rohrzucker; knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach süss und zugleich sandig. Er ist in 5—7 Theilen kaltem und in $2\frac{1}{2}$—4 Theilen kochendem Wasser löslich; bildet jedoch mit Wasser keinen Syrup. In Weingeist ist er nicht löslich, und wird durch denselben aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Wird der Milchzucker mässig erwärmt, so verliert er nach *Berzelius* 2 At. Wasser und geht in den wasserfreien Zustand über.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Auflösung soll sich nach *Bouillon-Lagrange* und *Vogel* (Gilbert's Annal. XXXXII. 136) nach einigen Monaten freiwillig zersetzen und dabei eine saure, zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit bilden (Milchsäure?).

2) Wird eine Auflösung von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so verwandelt er sich in Traubenzucker.

1 At. krystallisirter Milchzucker = 1 At. wasserfreier Traubenzucker.

$$(C_{12}\,H_{24}\,O_{12}) \quad = \quad (C_{12}\,H_{24}\,O_{12})$$

3) Hefe oder ähnliche Stoffe, welche die Stärke und den Rohrzucker in Traubenzucker und in Weingeist und Kohlensäure zu zersetzen vermögen, scheinen auf eine Auflösung von Milchzucker keine Wirkung zu äussern. Dagegen scheint der Kässtoff der Milch diese Gährung hervorrufen zu können. Nach Versuchen von *Hess*, welcher darauf aufmerksam macht, dass die Baschkiren und Kalmucken durch Gährung der Milch ein berauschendes, spirituöses Getränke bereiten, geht die Milch, wenn sie in hölzernen Gefässen der Luft ausgesetzt wird, bei einer nicht zu niedrigen Temperatur in Gährung über; es entsteht Weingeist und Kohlensäure. Die Gährung geht jedoch nur sehr langsam von Statten.

(Pogg. Ann. XXXXI. 194.) Da der Milchzucker auf ähnliche Weise wie die Stärke in Traubenzucker übergeführt werden kann, und die Gährung des Milchzuckers nur sehr langsam von Statten geht, so ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass der Milchzucker nicht als solcher gährungsfähig ist, sondern erst in Traubenzucker umgewandelt wird, obgleich der krystallisirte Milchzucker eine solche Zusammensetzung hat, dass er, ohne andere Bestandtheile aufzunehmen, in Weingeist und Kohlensäure zerfallen kann.

1 At. kryst. Milchzucker	.	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$
zerfallen in:		
2 At. Weingeist		$C_8\,H_{24}\,O_4$
4 » Kohlensäure	. . .	$C_4\quad O_8$
		$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$.

4) Wird der Milchzucker so stark erhitzt, bis er bräunlich gefärbt ist, so verliert er seinen süssen Geschmack, wird unkrystallisirbar, viel leichter in Wasser löslich, und aus der wässrigen Lösung durch Weingeist fällbar; er scheint demnach in dasselbe Gummi umgewandelt zu werden wie Rohrzucker. Bei der trocknen Destillation giebt er die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte.

5) Salpetersäure verwandelt den Milchzucker ebenso wie das Gummi in Schleimsäure. Wird die Zusammensetzung des wasserfreien Milchzuckers mit der des Hydrats der Schleimsäure verglichen, so ergiebt sich, dass 1 At. Milchzucker gleich sind 2 At. Schleimsäure, wenn er 6 At. Sauerstoff aufgenommen hat.

1 At. Milchzucker	. .	$C_{12}\,H_{20}\,O_{10}$
+ 6 » Sauerstoff	. . .	O_6
= 2 » Schleimsäure	. .	$C_{12}\,H_{20}\,O_{16}$.

Auch ist bekannt, dass die Ausbeute an Schleimsäure um so reichlicher ausfällt, je niedriger die Temperatur und je verdünnter die Salpetersäure ist. Jedoch entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker jedesmal, neben Schleimsäure, Kleesäure und Kohlensäure. *Liebig* glaubt aber, dass die Milchsäure sich einfach durch Oxydation des Milchzuckers bilde, und dass die Kleesäure und Kohlensäure Zersetzungsprodukte der Milchsäure seien (Pogg. Ann. XXXI. 149); und er hat sich durch einen besondern Versuch überzeugt, dass in demselben Verhältniss, als Kohlensäure gebildet wird, auch Kleesäure entsteht, und die Menge der Schleimsäure in dem Verhältniss zunimmt, als weniger Kohlensäure und Kleesäure gebildet werden. Dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, dass eine organische Verbindung wie der Milchzucker 6 At. Sauerstoff ganz einfach der Salpetersäure entziehen soll, und es ist mit den bekannten Erfahrungen übereinstimmender,

anzunehmen, dass Schleimsäure, Kohlensäure und Kleesäure gleichzeitig entstehen; dass jedoch Schleimsäure auch in Kohlensäure und Kleesäure zerlegt werden kann, wenn sie mit Salpetersäure behandelt wird, versteht sich von selbst.

6) Wird die wässrige Lösung des Milchzuckers mit Quecksilberoxyd gekocht, so wird dasselbe zu Oxydul theilweise reduzirt; mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht, fällt Oxydul zu Boden, und zugleich verwandelt sich der Milchzucker in eine nicht krystallisirende, leicht in Wasser lösliche Materie; nur salpetersaures Kupferoxyd fällt in der Siedhitze etwas metallisches Kupfer.

7) Chlorgas wird von fein gestossenem Milchzucker absorbirt, und eben so viel Kohlensäuregas entwickelt. Dabei wird der Milchzucker feucht und anfangs röthlich, und im Wasser leicht löslich. Aus der Lösung schlägt sich, wenn sie mit Weingeist vermischt wird, unveränderter Milchzucker nieder.

8) Mit feuchter Arseniksäure färbt sich der Milchzucker rothbraun.

Verbindungen. Der Milchzucker wird aus seiner wässrigen Lösung durch keine Salze, kein Alkali, keine Säure und auch nicht durch Galläpfelinfusion getrennt; nur Weingeist scheidet ihn aus. Etwas Kali und Natron machen ihn löslicher in Wasser. Gepulvert absorbirt er Ammoniak und nimmt an Volumen zu. Mit Bleioxyd bildet der Milchzucker mehrere Verbindungen. Wird Bleioxyd längere Zeit mit einer Milchzuckerlösung digerirt, so entstehen 3 Verbindungen, von denen die eine mit grösserem Zuckergehalt in Wasser gelöst ist, die andere, weniger Zucker enthaltende, in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und die mit dem grössten Zuckergehalt als unlöslich zu Boden fällt.

T r a u b e n z u c k e r.

Krümelzucker.

Bei 100° getrocknet $C_{12}\ H_{24}\ O_{12}$.
In Verbindung mit Kochsalz $C_{12}\ H_{24}\ O_{12}$.
Krystallisirt $C_{12}\ H_{24}\ O_{12} + 2$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 181,46. $O = 100$. 2237,84.
100 Theile C 36,60. H 7,01. O 56,19.

Der Traubenzucker ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Die Analysen von *Guerin* (Pogg. Ann. XXXVII. 149), von *Saussüre* und *Prout* (ibid. XII. 265), und von *Brunner*, welcher sowohl den reinen Zucker als die Kochsalzverbindung untersuchte, stimmen mit einander überein (ibid. XXXIV. 332). *Saussüre* untersuchte den Traubenzucker, *Prout* den Honigzucker, *Prout* und *Ure* den

Zucker der Harnruhr, und *Saussüre*, *Guerin*, *Prout* und *Brunner* den Stärkezucker.

Vorkommen. Der Traubenzucker findet sich in den meisten süssen Früchten, so in den Trauben, Johannisbeeren, Kirschen, Pflaumen, Birnen, Feigen, Kastanien; im Honig und im Harn der zuckerigen Harnruhr.

Bildung. Wie bereits angegeben wurde, kann der Traubenzucker aus Holzfaser, Stärke, Rohrzucker, Gummi, Pflanzenschleim und Milchzucker theils durch freiwillige Zersetzung (Stärkekleister), theils durch Einwirkung verdünnter Säuren, theils durch Einwirkung von Diastase und Malz gebildet werden.

Darstellung. 1) Aus dem Safte der *Obstarten*, besonders der Trauben, wird der Traubenzucker auf folgende Weise gewonnen: Der Saft der Trauben wird ausgepresst und die freie Säure durch Kalkpulver gesättigt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage abgegossen, und der Saft mit Eiweiss aufgekocht, abgeschaumt und bis zum spez. Gew. von 1,320 abgedampft. Nach einigen Tagen gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse; diese wird ausgewaschen und ausgepresst, in Wasser gelöst und durch Kochen mit Knochenkohle raffinirt.

2) Aus dem *Honig.* Der Honig ist ein Gemenge von Traubenzucker und Schleimzucker. Je körniger der Honig ist, desto mehr Traubenzucker enthält er. Diese beiden Arten von Zucker lassen sich durch Weingeist trennen, welcher den Schleimzucker sehr leicht löst, dagegen den Traubenzucker grösstentheils ungelöst zurücklässt. Durch Auflösen, Umkrystallisiren, Kochen mit Kohle und Klären mit Eiweiss wird er gereinigt.

3) *Diabetischer Zucker.* Der Harn der an der Harnruhr Leidenden wird mit etwas basisch kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt, um die thierische Materie hinwegzunehmen, welches dieselbe präcipitirt. Hierauf wird filtrirt, das vorhanden sein könnende Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, abermals filtrirt und zur Krystallisation abgedampft.

4) *Zucker aus Holzfaser* (S. 298). 6 Theile zerschnittene Leinwand werden nach und nach, unter Vermeidung aller Erhitzung, mit $8^1/_2$ Theile Schwefelsäurehydrat innig gemischt. Das Gemenge, welches während 24 Stunden öfters umgerührt wurde, und sich in eine zähe klebrige Masse verwandelt hat, wird mit 16—20 Theilen Wasser vermischt, dann 8—12 Stunden, oder so lange gekocht, und zwar unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis eine herausgenommene Probe, mit dem doppelten Volumen Weingeist vermischt, nicht mehr gefällt wird. Die Säure wird sodann durch

Kalk neutralisirt; hierauf wird filtrirt und zur Krystallisation abgedampft.

5) *Zucker aus Stärke.* a) *Durch Behandlung mit Schwefelsäure* (S. 315). 100 Theile reines Stärkmehl werden mit 400 Theilen Wasser und 3—4 Theilen Schwefelsäure 7—9 Stunden lang, unter fleissigem Umrühren und Ersetzung des verdampfenden Wassers, gekocht, und dann auf gleiche Weise, wie bei der Darstellung des Zuckers aus Holzfaser verfahren. b) *Durch Einwirkung von Malz (Diastase).* 100 Theile Stärkmehl werden mit 400 Theilen kaltem Wasser angerührt, das Gemenge in 2000 Theile kochenden Wassers gebracht und fleissig umgerührt. Ist der entstandene dünne Kleister auf 65° abgekühlt, so werden 2 Theile Diastase (S. 314), welche in 20 Theilen kaltem Wasser gelöst wurden, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird hierauf einige Zeit zwischen einer Temperatur von 55—60° gelassen und dann rasch bis zum spez. Gewicht von 1,310 eingedampft. Nach einigen Tagen hat sich die syrupartige Flüssigkeit in eine körnige Masse verwandelt. Diese wird hierauf mit Alkohol bei 75° behandelt, welcher den Traubenzucker auflöst und das Gummi ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung wird durch Destillation vom Weingeist getrennt, dann auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft und im Vacuum der Luftpumpe krystallisiren gelassen. Durch Auflösen, Behandlung mit Kohle etc. wird der so erhaltene Traubenzucker gereinigt. Statt 2 Theile Diastase können auch 35 Theile Malz angewandt werden.

Eigenschaften. Der reine Traubenzucker ist weiss, geruchlos, kracht zwischen den Zähnen, leicht zerreiblich, schmeckt weniger süss wie Rohrzucker, krystallisirt blumenkohlartig und in rhomboidalen Prismen. Sein spez. Gewicht ist 1,386. In siedendem Wasser ist er in jedem Verhältniss löslich; bei 23,5° lösen 100 Wasser 63,25 Traubenzucker aus Stärke, vom Weintraubenzucker werden nach *Berzelius* 75 Theile gelöst; von kaltem Wasser bedarf er das 1⅓fache seines Gewichts zur Lösung. In absolutem Weingeist ist er unlöslich; löslich dagegen in wasserhaltigem, und um so mehr, je mehr Wasser der Weingeist enthält. Krystallisirt der Traubenzucker aus einer weingeistigen Lösung, so hält er diesen sehr hartnäckig zurück. Bis 60° erhitzt wird er weich, bei 65° fängt er an Wasser zu verlieren, bei 70° wird er teigig und bei 100° gleicht er einem dicken Syrup. Wird er eine Stunde lang in dieser Temperatur gelassen, so verliert er 2 At. Wasser, d. h. sein Krystallwasser. Das Gleiche tritt ein, wenn der Traubenzucker in wenig Wasser gelöst, mit Bleioxyd eingetrocknet und eine Stunde lang bis 60° erhitzt wird.

Zersetzungen. 1) Eine wässrige Lösung von Traubenzucker scheint in ihrem reinsten Zustand keine Veränderung zu erleiden. Enthält die Lösung hingegen noch etwas Kleber, oder Hefe, oder einige andere stickstoffhaltige organische Substanzen, so zerfällt der Traubenzucker, unter günstigen Umständen (s. Weingährung), in Kohlensäure und Weingeist.

1 At. Traubenzucker	.	$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$

zerfallen in:

2 At. Weingeist	. .	$C_8\,H_{24}\,O_4$
4 „ Kohlensäure	. .	$C_4\quad O_8$
		$C_{12}\,H_{24}\,O_{12}$.

Guerin hat die Gährungsprodukte des Stärkezuckers genau quantitativ bestimmt. Der Traubenzucker wurde in dem 10fachen Gewicht Wasser gelöst und durch Bierhefe bei einer Temperatur von 25—32° in Gährung versetzt. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, dass sowohl der Zucker mit Diastase dargestellt, als der mit Schwefelsäure bereitet sich vollkommen gleich verhalten. Die Resultate waren beim:

Diastase-Zucker . . .	Kohlensäure .	10,572
	Weingeist . .	11,071,
Schwefelsäure-Zucker .	Kohlensäure .	10,632
	Weingeist . .	11,066,

oder 100 Theile krystallisirter Traubenzucker lieferten:

Kohlensäure . . .	42,288
Weingeist	44,284
Krystallwasser . .	9,800
	96,372.

Resultate, welche mit der aufgestellten Zersetzungsformel übereinstimmen. Der Verlust von 3,628 Prozent rührt von der Bildung von Essigsäure, Milchsäure und einigen andern Produkten her, deren Bildung nie ganz vermieden werden kann.

2) Der Traubenzucker verhält sich in hoher Temperatur sowohl bei Zutritt der Luft, wie bei der trocknen Destillation ohne und mit Kalk ganz gleich wie der Rohrzucker und die Stärke.

3) Salpetersäure verwandelt den Traubenzucker in Kleesäure und Zuckersäure.

4) Die Einwirkungen des Chlors und Broms sind nicht untersucht.

5) Die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker ist bereits S. 329 erwähnt worden. Wie angegeben, zerfällt der Traubenzucker bei abgehaltener Luft in Humussäure und Wasser; bei Zutritt von Luft wird durch Absorption von Sauerstoff auch

noch Ameisensäure gebildet. Dieselbe Zersetzung erleidet zwar auch der Rohrzucker, aber, wie *Malaguti* gezeigt, geht derselben immer die Traubenzuckerbildung voraus, so dass es eigentlich nur der letztere ist, welcher die Fähigkeit besitzt, sich auf die angegebene Weise zu zerlegen; so fand er namentlich, dass die Bildung des Humus bei Anwendung von Rohrzucker erst nach 24 Stunden beginnt, während sie in viel kürzerer Zeit beim Traubenzucker eintritt. Auch fand *Malaguti*, dass das Verhältniss der Ulmsäure zur Ameisensäure, welche gebildet worden, sich nach den Atomverhältnissen verhalte wie 1 : 3, oder:

$$\begin{array}{l} \text{Traubenzucker} \\ 3\,(C_{12}\,H_{28}\,O_{14}) + O_6 = \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1\,(C_{30}\,H_{30}\,O_{15}) = \text{Ulmsäure} \\ 3\,(C_2\,H_2\,O_3) = \text{Ameisensäure} \\ 24\,(H_2\,O) = \text{Wasser} \end{array} \right.$$

$$= 3\,(C_{12}\,H_{28}\,O_{14}).$$

6) Auch die Einwirkung der aufgelösten Alkalien auf Traubenzucker ist gleich der auf Rohrzucker. Die Hydrate der Alkalien zersetzen nach *Peligot* der Zucker unter Wärmeentwicklung. Die Verbindungen enthalten eine neue (?) starke Säure.

Verbindungen des Traubenzuckers.

Der Traubenzucker zeigt zu den Alkalien eine geringere Verwandtschaft als der gemeine Zucker, und bildet mit demselben bittere und schwach alkalisch schmeckende Verbindungen. Wird ein Ueberschuss der Basis angewandt und das Gemisch auf 60—70° erhitzt, so wird die Zuckerauflösung braun und nimmt den Geruch nach angebranntem Zucker an. Der Traubenzucker löst sich in der Kälte ohne Zersetzung in Kalkwasser auf, und kann mit soviel Kalk vereinigt werden, dass er seine Süssigkeit verliert. Wird die so erhaltene Auflösung bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke abgedampft, so bleibt eine in der Kälte weiche, klebrige, in Weingeist lösliche Masse, deren wässrige Lösung beim Kochen braun wird und kohlensauren Kalk absetzt. Mit mehr Kalk bildet diese Masse eine schleimige basische Verbindung, die sich in Wasser langsam löst und aus der wässrigen Lösung durch Weingeist in weissen käsigen Flocken gefällt wird. Diese Flocken ziehen aus der Luft Wasser an, werden dadurch durchsichtig, bräunen sich beim Trocknen und bestehen aus 24,26 Kalk und 75,74 Traubenzucker. Kohlensäure scheidet aus diesen Verbindungen den unveränderten Zucker ab. Auch mit Bleioxyd kann der Traubenzucker, aber nur schwierig, verbunden werden. Eine Traubenzuckerlösung löst nach *Berzelius* sogleich etwas Bleioxyd auf; die basische Verbindung ist aber nur schwierig zu erhalten; wie schon

angegeben wurde, verliert der Traubenzucker, wenn er mit Bleioxyd auf 60 ° erwärmt wird, sein Krystallwasser.

Mit dem Kochsalz giebt der Traubenzucker eine krystallisirbare Verbindung, welche nach den Untersuchungen von *Brunner* (Pogg. Ann. XXXIV. 332) aus 2 At. wasserfreien Traubenzucker und 1 At. Chlornatrium besteht (2 [C_{12} H_{24} O_{12}] + Na Chl_2). Diese Verbindung wird erhalten durch Auflösung von Kochsalz in einer mässig concentrirten Auflösung von Stärkezucker in Wasser. Wird die Auflösung langsam verdunstet, so scheidet sich anfangs nur Kochsalz ab; später erscheinen andere Krystalle, welche eine viel grössere Härte besitzen als das Kochsalz; diese Krystalle bestehen aus Zucker und Kochsalz. Sie sind farblos, und obgleich hart, so lassen sie sich doch leicht in Pulver reiben. Der Geschmack zeigt nichts Besonderes. Nach *Lehmann* (Journ. f. pr. Chemie) enthält die Verbindung des Harnzuckers mit Kochsalz noch 2 At. Wasser.

Basisch essigsaures Kupferoxyd wird vom Traubenzucker reichlich gelöst. Die Auflösung ist grün und setzt nach einiger Zeit ein Kupferoxydul enthaltendes rothes Pulver ab.

Eine wässrige Lösung des Traubenzuckers wird kalt nicht gefällt durch Chlorgold, Chlorplatin, Bleiessig, Chlorquecksilber; kommt also in diesen Beziehungen mit dem Rohrzucker überein; er unterscheidet sich aber von diesem nicht allein durch eine geringere Süssigkeit, sondern auch dadurch, dass salpetersaures Silberoxyd in der Traubenzuckerlösung einen flockigen, weissen, schnell braun werdenden Niederschlag hervorbringt.

Schleimzucker.

Vorkommen. Der Schleimzucker findet sich in grösster Menge in dem Honig alter Bienen. Es ist bereits bemerkt worden, dass bei der Darstellung des Rohrzuckers immer Schleimzucker erhalten wird; es ist jedoch noch zweifelhaft, ob dieser Zucker schon gebildet im Zuckersafte enthalten, oder ob er erst aus dem Rohrzucker entsteht; letzteres jedoch sehr wahrscheinlich. Man trifft ihn ausserdem in grosser Menge in den gelben Rüben und in dem Johannisbrod (Siliqua dulcis). Gummi, Beimischung von Säure etc. verhindern (S. 332) die Krystallisation des Rohrzuckers, und bilden mit demselben eine dem Schleimzucker sehr ähnliche Masse.

Bildung. 1) Durch Erhiten des Rohr- und Traubenzuckers (S. 328).

2) Durch längeres Kochen einer Auflösung von Rohr- und Traubenzucker.

Darstellung und *Eigenschaften.* Am leichtesten wird der Schleimzucker gewonnen durch Behandeln des Honigs mit starkem Weingeist; wobei der Traubenzucker grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Wird die weingeistige Lösung abgedampft, so bleibt ein farbloser oder bräunlicher, süsser, terpentinähnlicher Syrup. Durch behutsames Erwärmen lässt er sich trocknen und schmelzen, und erscheint dann als eine gefärbte, durchscheinende, feste Masse von muschligem Bruche, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Er ist sehr leicht in Weingeist löslich, und geht sehr leicht, besonders wenn ihm Eiweissstoff oder ähnliche Substanzen beigemengt sind, in geistige Gährung über. Im unreinen, braun gefärbten Zustande kommt der Schleimzucker im Handel unter dem Namen *holländischer Syrup* vor; dieser wird als Nebenprodukt bei der Raffination des Rohrzuckers gewonnen.

H u m u s s ä u r e.

Humus, Ulmin, Moder, Dammerde.

Wasserfrei und in Verbindung mit Basen $C_{30}\,H_{30}\,O_{15} = 2{,}5\,(C_{12}\,H_{12}\,O_6)$.

Für sich $C_{30}\,H_{30}\,O_{15} + aq.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1.$ 318,60. $O = 100.$ 3980,82.

100 Theile C 57,611. H 4,703. O 37,686.

P. Boullay (Pogg. Annal. XX. 63) analysirte die Humussäure und bestimmte deren Sättigungscapacität; eine spätere Analyse von *Malaguti* (Ann. de chim. et de phys. LIX. 407) bestätigte die Resultate von *Boullay*. Jedoch erhielt *Malaguti* für die Sättigungscapacität 4062,84 und 4146 durch Analyse des Kupfer- und Silbersalzes. *Berzelius* (dessen Lehrbuch der Chemie VIII. 15) vermuthet daher, dass die freie Humussäure durch $C_{32}\,H_{32}\,O_{16} = C_{32}\,H_{30}\,O_{15} + aq.$ ausgedrückt werden könnte, und dass im Silbersalz die wasserfreie Säure enthalten sei.

Bildung. 1) Es ist bereits im Vorhergegangenen erwähnt worden, dass bei der freiwilligen Zersetzung des Holzes Moder gebildet wird. Wird die Zusammensetzung des Holzes mit der von Humussäure verglichen, so findet sich in letzterer 1 At. Wasser- und 2 At. Sauerstoff weniger vor als in der Holzfaser.

1 At. Humussäure . $C_{12}\,H_{12}\,O_6$

1 „ Holz $C_{12}\,H_{16}\,O_2$.

Die Bildung könnte demnach darin bestehen, dass $2^1/_2$ At. Holzfaser in 5 At. Wasser und $2^1/_2$ At. Humus zerfiele; so einfach ist jedoch die Zersetzung wahrscheinlich nicht, denn es bildet sich dabei jedesmal auch Kohlensäure.

2) S. 329 ist angegeben worden, dass durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Traubenzucker Humus gebildet werde; es wurde zugleich bemerkt, dass Stärke, Gummi und Rohrzucker gleichfalls durch dieselbe Behandlung in Humus sich umwandeln lassen, dass dieser Humusbildung aber jedesmal die Bildung des Traubenzuckers vorangehe, daher diese Umwandlung nicht von dem letztern abhänge. Nach neueren Untersuchungen von *Bouchardet* (Journal de pharm. 1835. Dec. 627—640), durch welche die Resultate von *Malaguti* (S. 329) im Allgemeinen bestätigt wurden, soll der Rohrzucker schneller in Humus verwandelt werden, als Traubenzucker, mag derselbe aus der Stärke oder aus den Weintrauben bereitet sein; jedoch soll auch nach seinen Ansichten zuerst Traubenzucker gebildet werden. Die Umwandlung soll aber schneller erfolgen, wenn die Traubenzucker- und Humusbildung ohne Unterbrechung zu Ende geführt wird, als wenn die Einwirkung der Säure, nach vollendeter Traubenzuckerbildung, eine Zeit lang unterbrochen wird; gleichsam als wenn die Atome durch die Unterbrechung mehr Stabilität erhielten. *Bouchardet* fand ferner, dass die erste Einwirkung der Säuren darin bestehe, dass sie das Vermögen des Zuckers, zu krystallisiren, aufheben. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die erste Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker nicht darin besteht, dass eine neue Varietät von Zucker gebildet wird, sondern dass ein Gemenge von Rohrzucker und Traubenzucker entsteht, welches nach den Versuchen von *Bouchardet* gleichfalls nicht die Fähigkeit zu krystallisiren besitzt. Auch schon *Boullay* hat gefunden, dass sich bei der Einwirkung der Säuren der Rohrzucker zuerst in Traubenzucker verwandelt.

3) Der Humus bildet sich ferner (S. 330) durch Einwirkung verdünnter Alkalien auf Traubenzucker; er findet sich vor in den Ausschwitzungsprodukten der Ulme, in der Dammerde, der Umbra, im Torf, in der rohen Seide, in den Destillationsprodukten des Holzes (im Russ, in den unvollständig destillirten Pflanzenstoffen) etc.

Darstellung. Malaguti giebt zur Darstellung von reiner Humussäure folgende Vorschrift: 10 Theile Zucker, 30 Theile Wasser und 1 Theil concentrirte Schwefelsäure werden $^3/_4$ Stunden mit einander gekocht. Der Schaum, welcher dabei entsteht, ist Humus; er wird von Zeit zu Zeit hinweggenommen und das verdunstete Wasser ersetzt; der so erhaltene Humus kann durch Ammoniak in 2 Stoffe zerlegt werden, von denen der eine sich in Ammoniak löst, der andere ungelöst zurückbleibt. *Malaguti* nennt den sich in Ammoniak lösenden Theil *Ulminsäure*, den unauflöslichen *Ulmin*; beide Stoffe sind nach seiner Analyse gleich zusam-

mengesetzt, und es scheint sich der letzte Stoff erst aus der Ulminsäure zu bilden; Humus- und Ulminsäure sind daher die gleichen Stoffe.

Um aus vermodertem Holz, aus Torf, aus Moder etc. die Humussäure zu gewinnen, werden diese Stoffe mit verdünntem Aetzkali ausgezogen, und aus der alkalischen Flüssigkeit die Humussäure durch eine Säure gefällt und ausgewaschen. Der Humus kann ferner dargestellt werden durch Erhitzen von Holzfaser mit Kalihydrat und etwas Wasser. Ist die Holzfaser gelöst, so wird die Masse mit Wasser verdünnt und mit einer Säure präcipitirt.

Eigenschaften. Im feuchten Zustande bildet die Humussäure eine schlüpfrige, braune Masse, welche einen schwach zusammenziehenden und säuerlichen Geschmack besitzt. (Nach *Berzelius* sollen diese sauren Eigenschaften dem Humus nicht eigenthümlich sein, sondern von der Säure herrühren, durch welche der Humus aus seinen Auflösungen gefällt wurde. Er fand nämlich, dass Humussäure, welche durch Auskochen des Birkentheers mit Wasser und Weingeist dargestellt worden war, Lakmus nicht röthete. Als derselbe aber in Kali gelöst und durch eine Säure wieder gefällt war, reagirte er sauer.) Nach dem völligen Austrocknen ist der Humus in kaltem und heissem Wasser unlöslich. Er ist dann schwarz, glänzend, gagathähnlich, nicht krystallisirbar, aber doch krystallinische Schuppen darstellend, hycroscopisch, geruch- und geschmacklos.

Zersetzungen. 1) Frisch gefällter Humus ist in Wasser etwas löslich; die Auflösung zersetzt sich nach und nach an der Luft unter Schimmelbildung. Wird Humussäure längere Zeit mit Wasser gekocht, so verliert sie die sauren Eigenschaften und verwandelt sich in einen in Wasser und Alkalien unlöslichen Stoff (Ulmin. *Malaguti.*).

2) In freiem Feuer verbrennt der Humus mit Flamme. Bei der trocknen Destillation liefert er die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte der stickstofffreien indifferenten organischen Verbindungen.

3) Chlor zersetzt den Humus, wenn es im feuchten Zustand einwirkt, indem ein weisser, harzähnlicher Stoff gebildet wird.

4) Salpetersäure bildet Kleesäure.

Humussaure Salze.

Wird Ammoniak mit Humus zusammengebracht, so wird er, wie bereits schon angegeben wurde, in 2 Theile zerlegt, wovon der eine unauflöslich ist. Aehnlich wirken auch die fixen Alkalien. Wird eine grosse Menge Humus mit etwas Kali behandelt, so wird dasselbe vollständig gesättigt, indem die alkalische Reaction verschwindet. Da die Sättigungscapacität der Humussäure so sehr gross ist, so ist eine

geringe Menge Kali nöthig, um eine grosse Menge Humus zu sättigen. (Sollten, wie *Berzelius* vermuthet, die sauren Eigenschaften des Humus von anhängender freier Säure herrühren, so würde das Sättigungsvermögen des Humus wohl nur von dieser abhängen.) Die Auflösung des Humus in Kali besitzt eine dunkelbraune Farbe. Mit den Metallsalzen giebt Humuskali in Wasser unlösliche Verbindungen, welche sich durch eine dunklere Farbe auszeichnen.

Es bleibt immer noch die Frage zu beantworten, ob Humussäure, durch Behandlung von Zucker mit verdünnten Säuren dargestellt, identisch ist mit der, welche sich in der Dammerde, im Torf etc. vorfindet.

Nach der Analyse ergiebt sich, dass Brenzgallussäure und Humussäure die gleiche prozentische Zusammensetzung haben. Jedoch würden 6 At. Brenzgallussäure 1 At. Humussäure entsprechen. Wie S. 329 bemerkt wurde, entsteht bei der Bildung der Humussäure bei Zutritt der Luft Ameisensäure, und zwar durch einfache Oxydation der erstern.

1 At.	Humussäure . .	$C_{30}\,H_{30}\,O_{15}$
+ 30 »	Sauerstoff . . .	O_{30}
= 15 »	Ameisensäure .	$C_{30}\,H_{30}\,O_{45}$.

Seite 74 ist angegeben, dass brenzgallussaures Ammoniak, mit der Luft in Berührung gelassen, Sauerstoff absorbirt, und ohne Zweifel bildet sich dabei ebenfalls Ameisensäure.

Die Humussäure ist das erste Material, welches den Pflanzen zur Nahrung dient. Die Fruchtbarkeit eines Bodens hängt daher besonders von dem Gehalte an Humussäure ab. Damit jedoch dieselbe von den Pflanzen aufgenommen werden könne, ist es nöthig, dass sie durch eine Basis, Kali oder Ammoniak, in den aufgelösten Zustand versetzt wird. Da bei der Fäulniss Stickstoffhaltiger Körper jedesmal auch Ammoniak gebildet wird, so ist der sogenannte Dünger ein besonderes Nahrungsmittel für die Pflanzenwelt. Pflanzen entziehen der Ackererde nach und nach den Humus; daher die Nothwendigkeit des Düngens. Jedoch unterliegt es keinem Zweifel, dass die Wirksamkeit des thierischen Düngers nicht allein von Humussäure abhängig ist. Enthält der Dünger viele freie Säure, so ist er zum Unterhalt der Pflanzen schädlich; durch Kalk und Asche können ihm jedoch die schädlichen Eigenschaften genommen werden.

Anhang zur Humussäure.

Quellsäure und *Quellsatzsäure.* Acidum crenicum, von κρηνη, Quelle, und Acidum apocrenicum.

Obgleich diese beiden Säuren Stickstoff enthalten, so reihen sie sich doch, was ihre Entstehungsart anbetrifft, an die Humussäure an. Sie wurden von *Berzelius* in der Porlaquelle in Schweden entdeckt (Pogg. Ann. XXIX. 238, 257); finden sich jedoch auch in andern Mineralquellen. Ausserdem kommen beide Säuren im vermoderten Holze, im Roheisenstein, im Oker vor, und bilden sich ohne Zweifel bei der Verwesung sehr vieler Pflanzenstoffe. Auch scheinen dieselben bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Humussäure, Holzkohle, Roheisen etc. gebildet zu werden.

Sie werden am leichtesten aus Oker dargestellt. Derselbe wird zerrieben und mit Aetzlauge so lange gekocht, bis der Absatz eine flockige Beschaffenheit angenommen hat. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und mit essigsaurem Kupferoxyd so lange versetzt, als noch ein brauner Niederschlag gebildet wird. Dieser ist *quellsatzsaures Kupferoxyd.* Aus der von dem quellsatzsauren Kupferoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird nach vorhergegangener Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak durch eine neue Quantität essigsauren Kupferoxyds das *quellsaure Kupferoxyd* als weissgrüner Niederschlag gefällt. Es wird hierauf ein Ueberschuss vom Fällungsmittel hinzugefügt, und das Gemisch einige Stunden lang auf 60—70° erwärmt, wodurch noch mehr quellsaures Kupferoxyd gefällt wird.

Quellsäure.

$N\ C_7\ H_{16}\ O_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 105,91. $O = 100$. 1323,3.

100 Theile N 7,50. C 40,24. H 7,69. O 44,57.

Von *Hermann* analysirt (Erdmann's Journal XII. 285).

Darstellung aus quellsaurem Kupferoxyd. Dasselbe wird, nachdem es ausgewaschen, in Wasser innig vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte dunkelgelbe Lösung der Quellsäure wird im luftleeren Raume zur Trockne abgedampft. Die eingedampfte Masse wird mit Alkohol behandelt, vom Unaufgelösten durch Filtriren getrennt, und durch Abdampfen der alkoholischen Lösung die Quellsäure gewonnen. Sie wird abermals in Wasser gelöst, und so lange mit kleinen Antheilen essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis der anfangs weisse Niederschlag nach einiger Zeit braungelb wird. Ist diess nicht mehr der Fall, so wird filtrirt, und die Quellsäure durch Bleiessig niedergeschlagen. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffsäure

zerlegt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung von Quellsäure im luftleeren Raume zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften. Die auf die angegebene Weise dargestellte Quellsäure erscheint als eine harte, durchsichtige, schwachgelbe, nicht krystallinische Masse. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer hintennach rein zusammenziehend. In Wasser gelöst, zeigt sie keinen sauren, sondern blos den zusammenziehenden Geschmack. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich.

Zersetzungen. 1) Bleibt eine wässrige Lösung der Quellsäure längere Zeit an der Luft stehen, so verwandelt sie sich in Quellsatzsäure. Ob bei diesem Prozesse Sauerstoff absorbirt und Kohlensäuregas entwickelt wird, ist nicht untersucht. Jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Quellsatzsäure zur Quellsäure verhält, wie die Gallussäure zum Gerbstoff (S. 65).

2) Bei der trocknen Destillation liefert die Quellsäure Stickstoff-haltige Produkte, namentlich kohlensaures Ammoniak, und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach verbranntem Horn.

Verbindungen. Mit den Alkalien bildet die Quellsäure in Wasser vollkommen lösliche Salze, welche beim Abdampfen zu braunen, extractartigen Massen eintrocknen. In wasserfreiem Alkohol sind sie unlöslich. Auch die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind in Wasser, jedoch schwieriger, löslich, und trocknen zu Firniss-artigen Massen ein. Die Quellsäure fällt das essigsaure Bleioxyd mit weisser, und das essigsaure Kupferoxyd mit grünlich weisser Farbe. Mit Eisenoxydul giebt sie ein lösliches Salz, welches sich in mehreren Eisen-haltigen Mineralquellen vorfindet; dagegen fällt sie das Eisenoxyd aus seinen Auflösungen.

Quellsatzsäure.

$N_3\ C_{14}\ H_{14}\ O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 137,61. $O = 100$. 1722,9.

100 Theile N 15,41. C 62,11. H 5,07. O 17,41.

Von *Hermann* analysirt (Erdmanns Journal XII. 284).

Darstellung. Die Quellsatzsäure wird aus dem quellsatzsauren Kupferoxyd ganz auf gleiche Weise gewonnen, wie die Quellsäure. Sie besitzt im trocknen Zustande eine braune Farbe, zusammenziehenden Geschmack, röthet Lakmus, schmeckt aber nicht sauer. Sie ist in Wasser und Weingeist viel schwerer löslich, wie die Quellsäure. Ist sie mit Quellsäure vereinigt, so wird sie in Wasser leichter löslich. Wird ein Gemenge beider Säuren, in Wasser gelöst, mit Kali gesättigt und mit Alaunerdehydrat digerirt, so wird die Quellsatzsäure vollständig gefällt, und in der Auflösung ist nur quellsaures Kali. Aus einer Auflösung von Quellsatzsäure in Wasser

wird sie durch Salmiak und Salzsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt. Die quellsatzsauren Salze sind viel schwerer löslich als die entsprechenden quellsauren. Mit Eisenoxydul bildet sie, wie die Quellsäure, ein lösliches, mit Eisenoxyd ein unlösliches Salz.

Ueber Humussäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und über Ackererde vergl. man *Hermann* in *Erdmann's* Journal l. c.

Brunnensäure. Diese Säure wurde von *Hänle* (Buchner's Repert. LI. 169) aus einem Brunnenwasser bei Lahr dargestellt, und kommt in ihren Eigenschaften mit der Quellsäure überein. Sie ist Lackartig, braun, geruchlos, von schwach adstringirendem und stechend saurem Geschmack. Sie ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. Bei der trocknen Destillation liefert sie kohlensaures Ammoniak. Die wässrige Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd bräunlich gelb, Bleizucker gelblich weiss, essigsaures Kupferoxyd schmutzig gelblich weiss; sie löst Eisenoxydul und bei Zusatz von Ammoniak auch Eisenoxyd; die Lösung des Ammoniaksalzes wird beim Abdampfen sauer.

Betrachtungen über die Zusammensetzung der abgehandelten indifferenten Verbindungen.

Holz, Stärke, Zucker, Gummi, Pflanzenschleim und Traubenzucker gehören zu denjenigen organischen Verbindungen, welche am häufigsten im Pflanzenreiche angetroffen, und desshalb auch die nähern Bestandtheile des Pflanzenreichs genannt werden. Dieselben vermögen, wie gezeigt worden ist, unmittelbar in einander überzugehen, und sie spielen daher, was Wachsthum, Ernährung etc. der Pflanzen anbetrifft, die wichtigste Rolle; sie repräsentiren gewissermaassen im Pflanzenreiche diejenigen unorganischen Verbindungen, aus welchen die Hauptmasse der Erdrinde besteht. Die übrigen im Pflanzenreiche vorkommenden organischen Verbindungen sind gleichsam den einzelnen Mineralien entsprechend, welche zerstreut in der Hauptmasse der Erde vorgefunden werden. Eine richtige Würdigung der Erscheinungen, welche bei der Umwandlung des einen der genannten Stoffe in den andern beobachtet werden, ist von der grössten Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass ähnliche Prozesse als die, welche bereits im Vorhergegangenen erwähnt worden sind, durch die Lebensthätigkeit der Pflanze selbst hervorgerufen werden. Bleiben wir zuerst bei der Zusammensetzung der abgehandelten indifferenten organischen Verbindungen stehen, so erhalten wir, wenn für die sämmtliche die Anzahl der Atome Kohlenstoff gleich genommen wird, folgende Reihe.

Humussäure	$C_{12} H_{12} O_6$.
Holz	$C_{12} H_{16} O_8$.
Stärke	$C_{12} H_{20} O_{10}$.
Wasserfreier Rohrzucker . .	$C_{12} H_{20} O_{10}$.
Milchzucker	$C_{12} H_{20} O_{10}$.
Zucker	$C_{12} H_{22} O_{11}$.
Wasserfreier Traubenzucker .	$C_{12} H_{24} O_{12}$.

Sämmtliche Verbindungen enthalten demnach den Wasserstoff und den Sauerstoff wie im Wasser, und sie könnten für Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser gehalten werden. Die interessanteste Erscheinung, welche diese Stoffe darbieten, ist, dass Holz in Stärke, Stärke und Rohrzucker in Gummi, und Gummi und Milchzucker in Traubenzucker umgewandelt werden können, dass aber umgekehrt Traubenzucker nicht in Gummi (s. Schleimgährung) und Milchzucker, und ebenso wenig in Rohrzucker und Stärke zurückführbar ist. Ebenso wenig ist es bis jetzt gelungen, Stärke und Gummi in Milchzucker oder Rohrzucker, oder den Milchzucker in Rohrzucker umzuwandeln. Wird die Zusammensetzung der Stärke, des Rohrzuckers, Gummis und des Milchzuckers mit der des Traubenzuckers verglichen, so ergiebt sich, dass diese Umwandlung nur darin bestehen kann, dass zu den Bestandtheilen der Stärke etc. Wasser hinzutritt; denn addiren wir zu 1 At. Holz 2 At. Wasser, so erhalten wir Stärke, 1 At. Stärke, 1 At. Rohrzucker, 1 At. Milchzucker + 2 At. Wasser ist gleich 1 At. Traubenzucker. Es könnte demnach gefolgert werden, die Stärke sei ein Hydrat von Holzfaser, und der Traubenzucker ein Hydrat von Stärke, Rohr- oder Milchzucker; aber aus dieser Ansicht müsste nothwendig folgen, dass der Traubenzucker durch Wasser-entziehende Mittel in Rohrzucker oder Stärke zurückzuführen sei; diess ist aber nicht möglich, und desshalb darf nicht angenommen werden, dass diese Umwandlung einzig und allein in der Aufnahme von Wasser bestehe; sondern es muss festgestellt werden, dass nicht das Wasser als solches, sondern dessen Bestandtheile in die Mischung eingehen; das Wasser muss also zerlegt werden.

Werden alle unorganische Verbindungen berücksichtigt, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie, mit Wasser in Berührung gebracht, dasselbe zerlegen, so ergiebt sich, dass immer 2 Stoffe vorhanden sein müssen, von denen der eine den Wasserstoff, der andere den Sauerstoff aufzunehmen vermag: Es ist keine einzige unorganische Verbindung bekannt, welche Wasser in seine Bestandtheile zerlegen könnte, wenn nicht die eben genannten Bedingungen gegeben sind. Auch die organische Chemie bietet analoge Fälle dar, so verwandelt sich das Oxamid durch Wasser-

zersetzung in kleesaures Ammoniak, und der Harnstoff gleichfalls durch Wasserzerlegung in kohlensaures Ammoniak. Diese Betrachtungen führen aber nothwendig zur Ansicht, dass Holz, Stärke etc. gleichfalls aus 2 Stoffen bestehen müssen.

Wird angenommen:

das Holz sei gleich . $C_4 O_4 + C_8 H_{16} O_4$,
so ist die Stärke . . $C_4 O_6 + C_8 H_{20} O_4$,

und die Umwandlung des Holzes in Stärke würde demnach darin bestehen, dass 2 At. Wasser zerlegt und $C_4 O_4$ mit 2 At. Sauerstoff und $C_8 H_{16} O_4$ mit 4 At. Wasserstoff in Verbindung getreten. Ganz gleich würde sich die Umwandlung der Stärke, des Rohrzuckers, Milchzuckers etc. in Traubenzucker erklären.

1 At.	Holzfaser . . .	$C_4 O_4 + C_8 H_{16} O_4$
+ 2 »	Wasser	$O_2 + H_4$
= 1 »	Stärke	$C_4 O_6 + C_8 H_{20} O_4$
+ 2 »	Wasser	$O_2 + H_4$
= 1 »	Traubenzucker .	$C_4 O_8 + C_8 H_{24} O_4$.

Die Wirkung der Säuren, Alkalien und der Diastase auf die Holzfaser, Stärke etc. würde dann darin bestehen, dass durch ihr Vorhandensein die genannten Verbindungen bestimmt würden, das Wasser in seine Bestandtheile zu zerlegen. (Jedoch wäre immer denkbar, Zucker, Stärke, Traubenzucker etc. seien isomerisch.) Eine höhere Verbindung als der Traubenzucker scheint nicht zu existiren, und wirken die genannten Stoffe, nachdem der letztere gebildet, noch fortwährend ein, so zerfällt er entweder bei Anwesenheit von verdünnten Säuren in Wasser und Humussäure, oder bei Anwesenheit von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Hefe, Kleber, in Kohlensäure und Weingeist. Die Umwandlung des Traubenzuckers durch die Einwirkung verdünnter Säuren in Humussäure, und die Zersetzung, durch Vorhandensein von Kleber oder Hefe, in Kohlensäure und Weingeist ist im höchsten Grade interessant. Wie mehrmals bemerkt wurde, ist die Wirkung der verdünnten Säuren und die von Kleber auf Stärke und Rohrzucker vollkommen gleich, ist aber der Traubenzucker gebildet, so verhalten sie sich verschieden. In dem einen Falle bildet sich Humussäure und Wasser, im andern Kohlensäure und Weingeist. Die Humussäure erscheint in der aufgestellten Reihe als das niedrigste Glied der Verbindungen, in welchen sich der Wasserstoff und der Sauerstoff wie im Wasser verhält. Durch Zersetzung des Wassers kann demnach die Humussäure in alle andere Verbindungen übergeführt werden, und passt desshalb am besten als Ernährungsstoff für die Pflanzen. Hat derselbe alle mögliche Glieder durchlaufen, und ist er im Traubenzucker angelegt, so entsteht sogleich wieder

das erste Glied, um denselben Lauf von Neuem zu beginnen. Dass jedoch auch Humussäure aus Holzfaser etc. gebildet werden kann, ist bereits früher bemerkt worden.

Im Traubenzucker müssen wir uns die Bestandtheile auf ähnliche Weise vereinigt denken wie im Harnstoff, oder wie im Cyanäther (S. 259). Wie der Harnstoff durch Contact mit gährungserregenden Stoffen in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so zerfällt der Zucker durch Berührung mit denselben Stoffen in Kohlensäure und Weingeist. Ohne anzunehmen, dass im Zucker schon die Kohlensäure und der Weingeist als solche vorhanden, ist doch festzustellen, dass die Elementar-Atome auf eine solche Weise gruppirt sind, dass durch die geringste Veranlassung Kohlensäure und Weingeist gebildet werden. Ich erlaube mir noch auf eine bekannte Erscheinung aufmerksam zu machen, welche, wie es mir scheint, die ausgesprochene Ansicht unterstützt. Es ist bekannt, dass in der zuckerigen Harnruhr in demselben Verhältniss der Harnstoff verschwindet, als der Traubenzucker erscheint, und umgekehrt bei der Genesung; der Traubenzucker repräsentirt demnach den Harnstoff.

Ausser Traubenzucker kann (S. 327) sowohl der Rohrzucker als das Inulin sogleich in Kohlensäure und Weingeist zerlegt werden. Ich habe angegeben, dass wahrscheinlich zuerst Traubenzucker gebildet werde; dagegen scheint jedoch das Vermögen dieser Stoffe, namentlich des Rohrzuckers, schneller in Gährung zu gehen, wie der Traubenzucker, zu sprechen. S. 353 ist jedoch gezeigt worden, dass Rohrzucker auch schneller in Humussäure verwandelt wird, wie Traubenzucker, und dennoch hat sich durch die Untersuchung herausgestellt, dass zuerst Traubenzucker gebildet wird. Die Erklärung, die dort gegeben wurde, möchte daher auch hier passend sein. Im allgemeinen Theile und bei der Hefe werden die Hypothesen angeführt werden, welche über die Wirkung der Hefe, Diastase etc. aufgestellt worden sind.

Stärke, Rohrzucker etc. scheinen in demselben Verhältnisse zu einander zu stehen, wie Weinsäure und Traubensäure.

Geistige Gährung.

Weingährung.

Unter Gährung werden in der Chemie sehr verschiedenartige chemische Prozesse verstanden. Im Allgemeinen gehören hierher alle Zersetzungen, welche eintreten, wenn organische Substanzen, öfters unter der Mitwirkung von Wasser, Luft und Wärme, der wechselseitigen Gegenwirkung ihrer nähern und entferntern Bestandtheile überlassen werden, und in Folge dieser Wirkung in neue

verschiedenartige Produkte zerfallen, oder in neue Verbindungen übergeführt werden. So pflegt man die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker Zuckergährung zu nennen; unter Weingährung versteht man die Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist; unter Essiggährung die Verwandlung des Weingeists in Essigsäure, und unter fauliger Gährung eine vollständige Auflösung der organischen Substanz in sehr verschiedenartige Produkte. Ist zur Hervorrufung dieser Zersetzungen oder Verbindungen die Mitwirkung irgend eines indifferenten Stoffs nothwendig, so wird dieser Gährungsstoff, Ferment oder Hefe genannt.

Bedingungen, unter welchen eine geistige Gährung erfolgt.

Reiner Zucker kann nicht in Kohlensäure und Weingeist zerfallen. Soll die Gährung eintreten, so ist erforderlich

1) dass der Zucker in einer bestimmten Menge Wasser aufgelöst ist;
2) dass ein Körper zugegen ist, durch dessen Vermittlung die Gährung eingeleitet wird, — Ferment, Hefe;
3) eine bestimmte Temperatur.

Ohne Wasser kann der Zucker durch das Ferment nicht in Gährung versetzt werden. Wäre diess möglich, so müsste wasserfreier Weingeist gebildet werden. Ist die Menge des vorhandenen Wassers sehr unbedeutend, so geht die Gährung nur sehr langsam und unvollkommen von statten, weil der Weingeist im reinen Zustande die zersetzende Kraft des Ferments zu zerstören vermag; auf 1 Theil Zucker müssen wenigstens 10 Theile Wasser kommen. Die Temperatur, bei welcher die Gährung am besten erfolgt, liegt zwischen 15° und 24°. Je grösser die Quantität der gährenden Masse, desto vollständiger und regelmässiger geht die Gährung von statten.

Da in den natürlichen zuckerhaltigen Pflanzensäften sich die Bedingungen gegeben finden, welche nothwendig sind, um die Gährung bei passender Temperatur hervorzurufen, und während derselben das Material gebildet wird, welches von Neuem die Gährung bewerkstelligen kann, so sollen zuerst die Erscheinungen, welche bei der Gährung der natürlichen Zuckersäfte eintreten, betrachtet werden.

Gährung natürlich vorkommender Zuckersäfte.

Sowohl Rohr- als Traubenzucker finden sich fertig gebildet in der Natur. Der letztere ist namentlich in den süssen Früchten, wie in den reifen Weintrauben, in den Kirschen, Pflaumen, Apri-

kosen, Johannisbeeren etc. enthalten. So lange der Saft durch die äussere Hülle vor dem Zutritt der Luft geschützt ist, findet keine Gährung statt; das Gleiche wird beobachtet, wenn der Saft in einer vollkommen Sauerstoff-freien Luft ausgepresst wird. Der Pflanzensaft ist im ausgepressten frischen Zustande durchsichtig und klar. Kommt aber mit dem ausgepressten Safte nur eine kurze Zeit die atmosphärische Luft in Berührung, so wird die Flüssigkeit trübe, und in demselben Momente beginnt die Gährung. Der klare Saft muss als eine gemengte Auflösung von Traubenzucker und einer stickstoffhaltigen Substanz, welche Pflanzenkleber genannt wird, angesehen werden; ausser diesen Stoffen finden sich gewöhnlich noch andere vor, wie organische Säuren, Farbstoff u. s. w., welche aber auf die Gährungserscheinungen keinen Einfluss ausüben. Es ist allgemein angenommen, dass der Pflanzenkleber, so lange er in der Auflösung enthalten, die Gährung nicht hervorzurufen vermag, sondern diese Eigenschaft erst erlangt, wenn er durch den Sauerstoff der Luft eine Aenderung erleidet und in den unauflöslichen Zustand übergeführt wird.

Gay-Lussac hat über diesen Gegenstand directe Versuche angestellt und beobachtet, dass wenn der Traubensaft in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoffgas ausgepresst wird, sich der Saft Monate lang unverändert erhält. Wurde aber in die Glocke etwas Sauerstoffgas gelassen, so begann sehr bald die Gährung. Die Veränderung, welche der kleberartige Stoff erleidet, kann jedoch nicht bedeutend sein; denn die geringste Menge, ja schon ein Bläschen Sauerstoffgas ist hinreichend, die Gährung einzuleiten, und ist dieselbe einmal im Gange, so geht sie bei vollkommener Ausschliessung der Luft weiter. Daher kann nicht wohl, wie *Gay-Lussac* angenommen, die Veränderung des Klebers in einer Oxydation bestehen, sondern es ist wahrscheinlich, dass durch den Sauerstoff ein Theil Kleber zersetzt, dadurch Kohlensäure gebildet und diese Zersetzung des Klebers und Entwicklung der Kohlensäure den Zucker in die Gährung überführt. Auch geht aus Untersuchungen von *Döbereiner* hervor, dass Kohlensäure, wenn sie mit der Flüssigkeit gesättigt wird, die Gährung gleichfalls veranlasst; ebenso hatte *Henry* gefunden, dass eine mit Kohlensäure gesättigte Malzinfusion in vollständige Gährung geräth.

Die Erscheinungen, welche bei der Gährung beobachtet werden, bestehen also darin, dass, so lange noch Zucker vorhanden ist, eine fortwährende Bewegung in der trüben Flüssigkeit stattfindet, welche durch die fortdauernde Entwicklung des Gases, welches sich zuerst an die Klebertheilchen festsetzt und dieselben mit in die Höhe reisst, bedingt wird. Dabei beobachtet man eine Temperaturerhöhung, die um so grösser ist, je grösser die in

Gährung befindliche Flüssigkeit. Die Dauer der Gährung ist verschieden: nach der Menge des vorhandenen Zuckers, nach der Natur des Ferments, nach der Temperatur u. s. w. Ist die Gährung beendigt, so setzen sich die in der Flüssigkeit unauflöslich gewordenen veränderten kleberigen Stoffe zu Boden, die Flüssigkeit klärt sich und an der Stelle des Zuckers findet sich Weingeist gemengt mit den Körpern, welche in dem vorhandenen frischen Safte enthalten gewesen. Auch entwickelt sich bisweilen bei der Gährung des Traubensaftes eine angenehm riechende Materie, welcher die Blume des Weines genannt wird. Da namentlich der Traubensaft noch verschiedene Salze, wie doppelt weinsaures Kali, weinsauren Kalk etc. enthält, und diese Stoffe in der weingeistigen Flüssigkeit nicht löslich sind, so scheiden sich diese ebenfalls während der Gährung aus, und bilden den sogenannten Weinstein, welcher sich an die Wandungen der Gefässe in Gestalt einer harten Kruste absetzt. Die sich aus der Flüssigkeit absetzenden kleberartigen Stoffe werden Hefe genannt. Diese besitzt, wie später gezeigt werden soll, die Fähigkeit, eine neue Quantität Zucker in Gährung zu versetzen. Mit derselben vermischt befindet sich noch eine flüchtige ölartige Verbindung, welche Fuselöl genannt wird und aus Aether und einer eigenthümlichen Säure — Oenanthsäure — besteht, welche vielleicht durch Zersetzung des Pflanzenklebers gebildet wird. Ausserdem entsteht nach den Versuchen von *Döbereiner* Ammoniak, wovon man sich überzeugen kann, wenn die gegohrene Flüssigkeit mit Kali einer Destillation unterworfen wird. Es lässt sich demnach annehmen, dass, während der Zucker in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, der Pflanzenkleber in Hefe, Oenanthsäure (?) und Ammoniak zerlegt wird.

Gährung Stärkmehl-haltiger Stoffe.

Das reine Stärkmehl kann nicht in Weingeist und Kohlensäure zerfallen. S. 313 ist aber gezeigt worden, dass durch die Einwirkung der Diastase das Stärkmehl in Traubenzucker übergeführt wird, und desshalb können alle Stärkmehl-haltigen Stoffe zur Darstellung von Weingeist und weingeisthaltigen Getränken benutzt werden.

Es ist gleichfalls S. 312 angegeben worden, dass die Diastase während des Keimens der Gerste, des Hafers und anderer Getreidearten gebildet wird, und dass das sogenannte Malz auf ähnliche Weise wie die Diastase die Zuckerbildung veranlassen kann. Die Diastase erzeugt sich während des Keimens in einer solchen Menge, dass sie im Stande ist, nicht allein das in der Frucht vorkommende Stärkmehl, sondern noch eine viel grössere Menge in Traubenzucker überzuführen.

Die Darstellung von Weingeist und weingeisthaltiger Getränke aus Stärkmehl-haltigen Stoffen erfordert, wie sich aus dem bereits Mitgetheilten ergiebt, folgende 3 Hauptoperationen:

1) die Darstellung des Malzes (Diastase);
2) die Darstellung der Traubenzucker-haltigen Flüssigkeit — das Maischen;
3) die Gährung.

Darstellung des Malzes.

Bei der Darstellung des Malzes sollen im Gerstenkorn diejenigen Veränderungen hervorgebracht werden, welche dasselbe bei der natürlichen Entwicklung des Keimes erleidet. Damit aber das Keimen selbst erfolgen kann, muss das getrocknete Korn mit Feuchtigkeit durchdrungen sein. Ist der Keimprocess beendigt, so muss, bevor der Blattkeim hervorgetreten ist, derselbe unterbrochen werden, was durch das Trocknen des gekeimten Kornes geschieht.

Die Operationen des Malzens bestehen daher 1) in dem Einweichen, 2) in dem Keimen, 3) in dem Darren.

Das Einweichen geschieht in dem Quellbottich, in welchem die Gerste gleichförmig mit Wasser benetzt wird; zuletzt wird noch so viel Wasser hinzugebracht, dass dasselbe 4—6 Zoll hoch über der Gerste steht. Während des Einweichens entwickelt sich Kohlensäuregas, das Wasser nimmt eine gelbliche Farbe an, die Gerste saugt Wasser ein, quillt auf und vermehrt ihr Volumen um $^1/_5$, während sie über die Hälfte an Gewicht zunimmt. Das Einweichen ist beendigt, wenn das Korn gehörig aufgequollen und sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lässt, ohne jedoch eine Mehlartige Milch zu geben. Bei dem Einweichen muss Sorge getragen werden, dass das Wasser nicht in saure Gährung übergeht. Ist die Gerste geweicht, so wird das Wasser abgegossen, und dann beginnt

das Keimen. Die abgetropfte Gerste wird auf die Malztenne, deren Boden mit steinernen Platten belegt ist, in einem Haufen von 12—15 Zoll Höhe aufgeschüttet. Nach 24—36 Stunden beginnt die Entwicklung des Keimes, welche mit einer Temperatur-Erhöhung und dem sogenannten Schwitzen begleitet ist. Die Wurzelfasern beginnen aus dem Korn herauszutreten, und zugleich beginnt die Entwicklung des Blattkeims. Der Keimprocess ist beendigt, sobald der Blattkeim an das andere Ende des Korns gelangt ist. So wie das Wachsthum beginnt, wird der Haufen auseinander geschaufelt, um die rasche Entwicklung zu vermeiden, und, um eine gleichförmige Temperatur zu erhalten, täglich einige mal gewendet. Ist das Würzelchen $1^1/_4$ mal so lang geworden wie das Korn, kräuseln sich dieselben stark, schlingen sie sich in einander,

so ist der Keimprocess beendigt, indem sonst der Blattkeim hervortreten würde. Der Haufen wird daher zur Abtrocknung des Korns ganz dünn auseinander gelegt. Während des Keimens tritt in dem Korn eine bedeutende Veränderung ein. Die Kleber-artigen Theile verschwinden grösstentheils, es bildet sich die Diastase und auf Kosten eines Theils Stärkmehl eine gewisse Menge Zucker und Gummi. Ist die gekeimte Gerste so trocken geworden, dass sie sich nicht mehr feucht anfühlt, so wird sie in der Malzdarre vollständig ausgetrocknet.

Das Darren des Malzes hat den Zweck, das vorhandene Stärkmehl durch die Einwirkung der Wärme und der Diastase noch grösstentheils in Gummi und Traubenzucker überzuführen, ferner die weitere Keimung vollständig zu unterbrechen, und das Malz in einen Zustand zu bringen, in dem es längere Zeit, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden kann. Die Malzdarre ist eine runde oder viereckige Kammer, deren Boden aus einer durchlöcherten Platte von Eisenblech oder Kupferblech besteht. Unter dem Boden ist ein Ofen angebracht, durch dessen Erwärmung nicht allein der Boden eine passende Temperatur erhält, sondern auch warme Luft fortwährend durch das Malz, welches 3—4 Zoll hoch auf dem Boden ausgebreitet ist, hindurchströmt und die Feuchtigkeit mit fortreisst. Im Anfange darf nur eine sehr mässige Erwärmung eintreten, damit die Umwandlung der Stärke in Gummi und Zucker vollständig erfolgen kann.

Wird das Malz allein nur in der Absicht dargestellt, um Weingeist zu bereiten, so muss das Trocknen entweder an einem luftigen Orte (Luftmalz) oder in der Malzdarre bei einer Temperatur vorgenommen werden, welche 24° nicht übersteigt (Welkmalz). Wird das Malz aber zur Darstellung von Getränken dargestellt, welche, wie das Bier, ausser Weingeist noch Gummi enthalten und zugleich eine braune Farbe besitzen sollen, so muss das Trocknen bei höherer Temperatur, welche bis auf 70° steigen kann, vorgenommen werden, weil bei derselben das noch vorhandene Stärkmehl durch eine Art Röstung nicht allein in Gummi, sondern auch in einen braunen brenzlichen Zustand übergeführt wird.

Während des Darrens vertrocknen die Wurzeln und Keime der Gerste und fallen ab; sie werden durch ein Sieb von dem Korn befreit. Während des Malzens verliert das Korn an 8 Prozent von seinem Gewichte. Dieser Verlust besteht aus:

1½	Prozent,	die im Einweichwasser verloren gingen.
3	»	die sich beim Darren verflüchtigen.
3	»	durch die abfallenden Wurzeln.
½	»	sonstigen Verlust.

Das Maischen.

Im nicht gekeimten Gerstenkorn sind die Hauptbestandtheile Stärkmehl und Kleber; Zucker und Gummi sind nur in sehr kleiner Menge vorhanden. Im gekeimten hingegen sind Zucker und Gummi die Hauptbestandtheile, vom Stärkmehl ist nur noch wenig vorhanden, und der Kleber ist grösstentheils verschwunden. Der Hauptunterschied besteht aber darin, dass sich im gekeimten Korn die Diastase vorfindet, durch deren Einwirkung das noch vorhandene Stärkmehl und das Gummi in Zucker übergeführt werden können. Wird daher das Gerstenkorn auf einer Mühle in ein grobes Pulver (Schrot) verwandelt, und dann mit lauwarmem Wasser behandelt, so wird sich in demselben das vorhandene Gummi, der Zucker und die Diastase auflösen, und die letztere wird bei mässiger Wärme das Gummi und noch vorhandene Stärkmehl nach einiger Zeit vollständig in Traubenzucker überführen. Da aber die Diastase durch Behandlung mit kochendem Wasser ihre Wirksamkeit vollständig verliert, so wird, wenn die wässrige Lösung des Gerstenmalzes schnell zum Kochen erhitzt wird, die Umwandlung des Gummis in Zucker nur unvollständig erfolgen können, und die gekochte Flüssigkeit wird daher aus einer gemischten Lösung von Zucker und Gummi bestehen. Gummi aber kann nicht in Weingeist verwandelt werden. Der Weingeist, welcher während der Gährung entsteht, steht in geradem Verhältnisse zum vorhanden gewesenen Zucker; hieraus ergiebt sich also, dass, wenn die Produktion des Weingeists der Hauptzweck ist, die Bildung des Zuckers so vollständig als möglich erfolgen, und die Darstellung der zuckerigen Flüssigkeit bei einer Temperatur erfolgen muss, bei welcher die Diastase ihre Wirksamkeit nicht verliert. Soll aber die Flüssigkeit, welche man darzustellen beabsichtigt, neben Weingeist noch Gummi enthalten, so muss der Einwirkung der Diastase ein Ende gemacht werden, bevor das Gummi in Zucker mehr oder weniger vollständig verwandelt ist. Je schneller also die Malzflüssigkeit zum Kochen gebracht wird, desto mehr Gummi wird der Einwirkung der Diastase entgehen. Unter keiner Bedingung aber darf die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt werden, bevor das noch vorhandene Stärkmehl vollständig wenigstens in Gummi übergeführt ist. Bei dem *Bierbrauen* soll ein Getränke dargestellt werden, welches ausser Weingeist noch Gummi enthält. Beim *Branntweinbrennen* ist der Weingeist allein die Substanz, welche so vollständig als möglich ausgebracht werden soll.

Darstellung der zuckerigen Flüssigkeit bei dem Bierbrauen. Die Operationen, welche nöthig sind, um aus dem Malz eine Flüssigkeit zu erhalten, welche nach stattgefundener Gährung das

Bier liefert, bestehen 1) in dem Maischen und in Darstellung der Würze, 2) in dem Kochen der Würze mit Hopfen, und 3) in dem Abkühlen der gekochten Würze.

Das Maischen hat den Zweck, aus dem Malz die Zucker- und Gummitheile durch Wasser auszuziehen und das noch vorhandene Stärkmehl in dieselben Substanzen überzuführen. Das Malz wird auf einer Mühle in ein grobes Pulver — Schrot — verwandelt. Hierauf wird dasselbe nach und nach in einen Bottich eingetragen, in welchem sich Wasser von einer Temperatur von 60—77° befindet, mit der Vorsicht, dass eine durchaus gleichförmige Mischung stattfindet. Ist die Mischung vollständig geschehen, so wird noch so viel heisses Wasser von 70—80° zugegossen, dass das Ganze eine gleichförmige flüssige Masse darstellt und mindestens eine Temperatur von 60° zeigt. Das Gefäss wird bedeckt und 1—2 Stunden stehen gelassen; während dieser Zeit findet die Verwandlung des Stärkmehls in Gummi und Zucker statt. Hierauf wird der Hahn am Bottich geöffnet und die klare Würze in ein bedecktes Gefäss abgelassen. Der Rückstand im Bottich wird abermals mit heissem Wasser ausgelaugt, und diese Operation kann, je nachdem ein starkes oder minder starkes Bier dargestellt werden soll, noch einigemal wiederholt werden.

Das Kochen der Würze mit Hopfen. Ist durch den Maischprozess die Würze dargestellt, so wird sie in den Braukessel gebracht und mit Hopfen gekocht. Das Kochen hat den Zweck die Würze zu concentriren, den vorhandenen Eiweissstoff zum Gerinnen zu bringen, und das noch vorhandene Stärkmehl theils in Gummi zu verwandeln, theils durch den Gerbstoff des Hopfens zu präcipitiren. Dadurch wird nicht allein die Haltbarkeit des Biers befördert, sondern auch die Würze geklärt. Das Kochen wird mehrere Stunden lang fortgesetzt. Ist dasselbe beendigt, so muss die Würze sogleich abgekühlt werden, damit sie nicht in die saure Gährung übergeht.

Das Abkühlen geschieht in dem sogenannten Kühlschiff, ein grosses flaches Gefäss von etwa 6 Zoll Höhe und von starken Bohlen zusammengesetzt. In dasselbe wird die Würze durch eine Rinne abgelassen, und dafür Sorge getragen, dass der ausgekochte Hopfen zurückbleibt. Das Kühlschiff muss so aufgestellt sein, dass die Würze schnell auf eine Temperatur von 16—20° abgekühlt werden kann. Diese Abkühlung erfolgt theils durch Verdunstung, theils durch Luftströmung bei einer Lufttemperatur, welche nicht über 12° und nicht unter 6° betragen soll. Es ist von der grössten Wichtigkeit, dass die Abkühlung so schnell wie möglich erfolge, damit die Würze nicht zu lange mit der Luft in Berührung

und nicht durch Sauerstoffabsorption eine saure Gährung eintritt. Ist die Würze abgekühlt, so beginnt sogleich die Gährung.

Zur Gewinnung des Branntweins aus Stärkmehl-haltigen Stoffen werden entweder Getreidearten (Roggen oder Weizen), oder Kartoffeln angewandt. Die Getreidearten werden mit $^1/_7$ Malz gemengt und die gemengte Masse geschroten. Das Schrot wird mit warmem Wasser gleichförmig angerührt (Einteigen) und dann mit soviel heissem Wasser vermischt, dass die ganze Masse eine Temperatur von 60° annimmt (Einmaischen). Dadurch wird die Zuckerbildung aus der Stärke durch den Einfluss der Diastase eingeleitet, und durch noch vorhandenen Kleber zu Ende geführt. Es versteht sich von selbst, dass, je vollständiger und in je kürzerer Zeit die Zuckerbildung von Statten geht, desto weniger Stärkmehl unzersetzt bleibt, und je weniger Gummi gebildet wird, desto mehr Branntwein gewonnen werden kann. Hat die eingemaischte Masse den höchsten Grad der Süssigkeit erlangt, was nach 2—3 Stunden eintritt, so wird so lange kaltes Wasser zugegossen, bis die Temperatur auf 25—22° gefallen ist (Stellen). Da durch die Umwandlung der Stärke in Zucker die vorhandene Diastase ihre Wirksamkeit verloren hat, so muss durch Hinzufügung von Ferment die Gährung eingeleitet werden. Werden die Kartoffeln zur Gewinnung des Weingeists angewandt, so müssen dieselben zuerst durch heisse Wasserdämpfe gequellt und dann zerrieben werden. Da durch das Quellen der vorhandene Eiweissstoff in den geronnenen Zustand übergeführt wird und die Stärkmehltheile umschliesst, so werden die zerriebenen Kartoffeln mit einer alkalischen Lauge behandelt, welche das Eiweiss auflöst; dadurch wird die Stärke frei und bildet mit dem vorhandenen Wasser einen gleichförmigen schleimigen Kleister, welcher grosse Neigung besitzt, schnell in die saure Gährung überzugehen. Die Flüssigkeit wird mit Malzschrot vermischt, und ist die Zuckerbildung beendigt und die Masse abgekühlt, durch Zufügung von Hefe die Gährung erregt.

Gährung.

Da bei der Darstellung der zuckerigen Flüssigkeit die Fermentartigen Theile, welche mit dem Stärkmehl gemeinschaftlich in dem Getreide und den Kartoffeln enthalten sind, grösstentheils in einen Zustand übergeführt werden, in welchem sie die Gährung hervorzurufen nicht im Stande sind, so muss derselben, wenn sie in Gährung versetzt werden soll, Ferment zugesetzt werden. Als Ferment oder Gährungsmittel wird die Hefe angewandt, welche sich während der Gährung selbst aus dem Kleber bildet. Während dem Gährungsprozess wird der noch in der Würze und in den

Getreidearten vorkommende Kleber in Hefe umgewandelt, welche, da sie zu dieser Gährung selbst nicht verwendet wird, unzersetzt, d. h. mit ihrer ganzen Wirksamkeit nach der vollendeten Gährung ausgeschieden wird. Ist die Hefe der Würze, nachdem sie auf die gehörige Temperatur abgekühlt ist, beigesetzt, so kommt die Masse bei einer Lufttemperatur von 15—18 ° nach 6—8 Stunden in Gährung. Es bildet sich ein weisser Schaum, der sich nach und nach über die ganze Oberfläche verbreitet, und nach einiger Zeit durch den Einfluss der Luft eine gelblichbraune Farbe annimmt. Diese Hefendecke verhindert zugleich die Berührung der Würze mit der Luft. Hat die Entwicklung der Kohlensäure grösstentheils nachgelassen, und fängt die Hefendecke an sich zu senken, so ist die Hauptgährung beendigt. Die auf der Oberfläche vorkommende Hefe wird abgenommen (Oberhefe) und das klare Bier von dem Bodensatz (Unterhefe) in die Fässer im Keller abgelassen, in welchen dann die Nachgährung langsam eintritt. Bei der Darstellung des Biers kommt es vor allen Dingen darauf an, dass der Zucker nur theilweise in Kohlensäure und Weingeist übergeführt wird. Die Quantität der Hefe ist um so grösser, und übertrifft die der Würze zugesetzte Hefe an Menge um so mehr, je mehr Kleberartige Theile in der Würze enthalten waren. Bei der Darstellung des Branntweins wird, sobald die eingemaischte Masse gehörig gestellt worden ist, sogleich die Hefe zugemischt. Auf 100 Pfund Schrot werden 4 Pfund gute Hefe gerechnet. Die Hefe muss innig mit der Masse vermischt werden. Das Gefäss wird sodann mit einem gut schliessenden Deckel verschlossen. Aus den Fugen desselben entweicht die Kohlensäure; die äussere Luft ist aber so vollständig als möglich abzuhalten, weil sonst durch Absorption von Sauerstoff leicht Essigsäure aus dem schon gebildeten Weingeist entstehen könnte. Ist die Gährung beendigt, was nach 36—48 Stunden der Fall ist, so beginnt sogleich die Abscheidung des Weingeists durch die Destillation.

Gährung reiner Zuckerlösung.

Dass eine reine Zuckerlösung nicht in Gährung übergehen kann, ist schon öfters gesagt worden. Zu ihrer Zersetzung ist immer Hefe nothwendig. Die Gährung einer reinen Zuckerlösung unterscheidet sich von der Gährung natürlicher Säfte besonders durch den Umstand, dass die Hefe während der Gährung ihre Wirksamkeit verliert, ohne dass neue Hefe gebildet wird. Ist daher die Menge Hefe, welche zur Zuckerlösung gesetzt wurde, gerade hinreichend, um den vorhandenen Zucker zu zerlegen, so besitzt der, nach der Gährung sich absetzende Bodensatz nicht die geringste Gährungs-

erregende Kraft mehr. Dieser Bodensatz wird zersetzte Hefe genannt.

Zur Zersetzung einer bestimmten Menge Zucker ist auch eine bestimmte Menge Hefe erforderlich, welche nach *Thenard* 1½ Prozent betragen muss, wenn die Hefe im getrockneten Zustande angenommen wird. Die passendste Temperatur für die Gährung einer reinen Zuckerlösung ist 18—22°; während der Gährung findet eine fortdauernde Bewegung statt; die Hefentheile, an deren Berührungsfläche mit der Flüssigkeit die Gasentwicklung stattfindet, steigen nach oben, und fallen nach Entweichung der anhängenden Gasbläschen wieder nieder. Ist endlich der Zucker zersetzt, so klärt sich die Flüssigkeit wieder etc.

H e f e.

Ferment.

Bildung. Die Hefe bildet sich während der Gährung aus Stickstoff-haltigen, indifferenten, organischen Verbindungen, deren Beschreibung später folgt. Stickstoff-freie organische Verbindungen sind nicht im Stande, Gährung zu veranlassen. Die Substanzen, welche die Gährung hervorrufen, finden sich in den natürlichen Zuckersäften in der Flüssigkeit gelöst, und die Gährung beginnt, wie gezeigt wurde, in dem Augenblicke, als die Flüssigkeit sich zu trüben und die Hefe sich auszuscheiden beginnt.

Cagniard de la Tour (Institut, 1836, 23. Nov.) hat die Veränderungen beobachtet, welche die organischen Stoffe bei der Hefenbildung erleiden, und gefunden, dass kleine platte Kügelchen gebildet werden, welche anfangs isolirt erscheinen, später sich aber vereinigen, so dass 3—4 zusammenhängen. Zugleich vermehrten sich die Kügelchen sehr bedeutend. Ist die Gährung beendigt, so besteht die Hefe, welche sich abgesetzt hat, aus zerrissenen Kügelchen, welche mit noch ganzen gemengt sind. Die ganzen Kügelchen haben noch die Kraft, die Gährung hervorzurufen; die zersprengten hingegen haben sie vollständig verloren. Dieses Zerspringen scheint aber mit einer vollständigen Zersetzung der Hefe zusammenzuhängen, denn in demselben Verhältnisse, als die Hefe die Fähigkeit verliert, die Gährung zu veranlassen, verschwindet der Stickstoffgehalt der unzersetzten Hefe, während zugleich, wie S. 364 angegeben wurde, Ammoniak gebildet wird. Da sich bei der Hefenbildung die Kügelchen fortwährend vermehren, so sprach *Cagniard de la Tour* eine Ansicht aus, nach welcher die Kügelchen der Hefe bei ihrer Wirkung auf den Zucker Saamen ausscheiden, welcher sogleich sich entwickeln soll.

Schwann (Pogg. Ann. XXXXI. 184) hat gleichfalls microscopische Untersuchungen über das Ferment angestellt, und in Folge derselben angenommen, dass die Hefe oder das veränderte Gährungsmittel aus wirklichen pilzartigen Pflanzen bestehe; er glaubt ferner annehmen zu können, dass die Erscheinung der Gährung durch die Entwicklung dieser Pilze auf die Weise veranlasst werde, dass der Pilz dem Zucker und dem Stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthum nothwendigen Stoffe entziehe, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper vorzugsweise sich zu Kohlensäure und Weingeist verbinden.

Nach diesen Ansichten soll sich also die Hefe durch einen Vegetationsprozess fortwährend entwickeln; diese Hypothese wird aber schon durch den einzigen Umstand widerlegt, dass, wenn zu einer Zuckerlösung nicht so viel Gährungsmittel gesetzt wird, als nothwendig ist, den ganzen Zuckergehalt derselben in Weingeist und Kohlensäure zu verwandeln, eine Hefe erhalten wird, welche alle Gährungs-erregende Kraft verloren hat.

Berzelius (Lehrb. VIII. 84) erklärt die Hypothese von *Schwann* für eine wissenschaftlich poetische Fiction, und macht auf *Ehrenberg*'s microscopische Versuche aufmerksam, nach welchen Niederschläge von unorganischen Stoffen, die keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, aus Kügelchen bestehen, die sich auf verschiedene Weise aneinander reihen, in Folge der Cohäsiv-Attraction der kleinsten Theilchen. *Berzelius* sagt, dass den Thonkügelchen, welche sich gleichfalls aneinander reihen, mit gleichem Rechte ein vegetabilisches Leben zugeschrieben werden könne, wie den Kügelchen der Hefe.

Es giebt Physiologen, welche in der ganzen Welt eine organische Bildung annehmen, weil sie unter dem Microscope gesehen haben, dass Niederschläge verschiedener Stoffe, je nach der Verdünnung der Lösung, woraus sie abgeschieden wurden, so wie Kalksteine aus verschiedenartig gruppirten Kügelchen von verschiedener Grösse bestehen. Bei aller Achtung vor microscopischen Untersuchungen kann doch mit Bestimmtheit behauptet werden, dass es nicht gelingen wird, mit dem Microscope wirkliche chemische Vorgänge zu beobachten; und den Mangel an chemischen Kenntnissen bei Erklärung physiologisch-chemischer Vorgänge wird das Microscop nie zu ersetzen vermögen.

Darstellung. Als reine Hefe kann der Niederschlag angesehen werden, welcher bei der Gährung der Würze, d. h. einer klaren Malzinfusion, erhalten wird, nachdem demselben durch Waschen mit Wasser die Gummi- und Zuckertheile entzogen worden sind.

Wird die Masse zwischen Löschpapier ausgepresst, so bleibt eine pulverförmige, aus graugelben Körnern bestehende Substanz, die weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser und Alkohol unauflöslich ist. Die Hefe enthält in diesem Zustande noch eine grosse Menge Wasser; wird dasselbe verdunstet, so bleibt eine hornartige, durchscheinende Masse.

Zersetzungen. 1) Im feuchten Zustande geht die Hefe bei + 16 — 22 ° leicht in Fäulniss über, und es bleibt eine Masse zurück, welche den Geruch von altem Käse besitzt. Im Anfang dieser Zersetzung wird Sauerstoffgas absorbirt, dafür aber ein etwa fünfmal grösseres Volumen Kohlensäuregas entwickelt; zugleich entsteht in der Masse Essigsäure.

2) Bei der trocknen Destillation liefert die getrocknete Hefe die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Körper, welche später beschrieben werden.

3) Salpetersäure zersetzt die Hefe unter Entwicklung von Stickoxydgas, und bildet, neben andern Produkten, ein talgartiges Fett.

4) Verdünnte Säuren lösen das Ferment in bedeutender Menge auf.

5) Kali löst das Ferment auf, unter Entwicklung von Ammoniak.

Verbindungen der Hefe sind nicht bekannt.

Wie wirkt das Ferment?

Auf welche Weise die Hefe die Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist bewirkt, lässt sich mit Bestimmtheit nicht angeben. Während früher die Gährung für einen der geheimnissvollsten chemischen Prozesse galt, wurde in neuester Zeit der Knoten, wenn auch nicht gelöst, doch zerhauen. *Colin*, *Schweigger* und *Gay-Lussac* glaubten, dass durch electrische Thätigkeit die Zersetzung veranlasst werde. So fand namentlich *Gay-Lussac*, dass ausgepresster Traubensaft, mit dem die Luft nicht in Berührung kam, durch die Polardräthe einer elektrischen Säule in Gährung versetzt werden konnte. Eine reine Zuckerlösung wird auf dieselbe Weise nicht in Gährung versetzt, und es ist daher sicher nicht die Electricität, welche die Gährung veranlasst, sondern der Sauerstoff des Wassers, welcher frei wird, und die im Traubensaft vorkommenden Klebertheile auf die bereits schon angegebene Weise verändert. Die Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist ist in der That nicht merkmürdiger als die des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak, oder die des Amygdalins, durch Einwirkung von Emulsin, in Blausäure, Bitter-

mandelöl etc. (S. 184.) Emulsin verhält sich demnach zum Amygdalin auf gleiche Weise, wie Hefe zum Zucker. Da nun diese Stoffe durch ihre chemischen Affinitäten nicht ausgezeichnet sind, daher durch auffallende Verwandtschaftsäusserungen die Zersetzung nicht veranlassen können, so ist von *Berzelius* und *Mitscherlich* angenommen worden, dass diesen Körpern noch eine bis jetzt unbekannte Kraft inne wohne, welche bei der Berührung mit gewissen Stoffen eine Zerlegung derselben veranlassen können (Katalytische Kraft, Contactszersetzungen). Durch dieselbe Kraft soll auch die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker durch verdünnte Schwefelsäure erfolgen. Zwischen der letztern Erscheinung und dem Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist findet jedoch eine Verschiedenheit statt. Abgesehen davon, dass im erstern Falle 2 Stoffe (Wasser und Stärke) in wechselseitige chemische Verbindung treten, im letztern hingegen eine Zersetzung in verschiedene Substanzen erfolgt, ist auch bereits S. 315 angegeben worden, dass die Schwefelsäure weder quantitativ noch qualitativ irgend eine Veränderung erleidet. Bei der Gährung hingegen erleidet das Gährungsmittel selbst eine Zersetzung, und verliert in Folge derselben die Fähigkeit, von Neuem die Gährung hervorzurufen. Wie angegeben wurde, geht die Hefe, so wie auch jeder Stoff, welcher Gährung veranlassen kann, leicht in Fäulniss über. Auch erfolgt die Gährung am besten bei einer Temperatur, bei welcher die Fäulniss des Gährungsmittels eintritt; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die Veränderungen, welche das Gährungsmittel bei der Fäulniss erleidet, dem Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist vorangeht, und den Zucker mit in die Zersetzung hineinzieht. Diese Ansicht wird noch durch die Erfahrung unterstützt, dass Kleber, welcher bereits in Fäulniss begriffen ist, die Gährung viel schneller hervorzurufen vermag, als frischer. Auch kann eine klare Malzinfusion, wenn sie mit Kohlensäuregas gesättigt wird, die Hefebildung und die Gährung veranlassen. Uebrigens ist es immer möglich, dass die Veränderungen, welche das Gährungsmittel erleidet, namentlich die Bildung von Ammoniak, unabhängig eintreten von dem eigentlichen Gährungsprozess, oder dass auch umgekehrt das Vorhandensein des Zuckers die Zersetzung des Gährungsstoffs bedingt, wie dieser die Zersetzung des Zuckers.

Das Ferment wirkt sowohl im aufgelösten als im ungelösten Zustande. Filtrirter und vollkommen klarer Johannisbeersaft fängt zu gähren an, und liefert Hefe, welche ebenfalls Gährung veranlassen kann. Aus diesem Versuche lässt sich jedoch auch schliessen, dass nur der Pflanzenleim, wenn er gefällt wird,

Gährung erregt. Ist die Gährung schon bis zu $^1/_3$ vorgeschritten, und wird dann filtrirt, so fängt die filtrirte Flüssigkeit dennoch nach einer Zeit zu gähren an, aber schwächer, und ist die Gährung vor dem Filtriren beinahe beendigt, so hört die Gährung nach demselben fast gänzlich auf.

Auch Bierhefe, mit kaltem Wasser ausgewaschen, giebt eine Flüssigkeit, welche Gährung veranlassen kann. Dagegen verhindern Körper, welche die Ausscheidung der Hefe verhindern, wie die Alkalien, die Gährung.

Zerstörung der Gährung-erregenden Kraft des Ferments.

Die Gährung-erregende Kraft der Hefe kann auf mannigfache Art zerstört werden.

1) Völliges Austrocknen vernichtet sie vollständig, so dass sie nach dem Anfeuchten nicht mehr hervorgebracht wird.

2) Durch Kochen kann gleichfalls die Wirkung des Ferments zerstört werden. Dauert das Kochen nicht lange, so tritt nach einiger Zeit die Gährung wieder ein. Wird aber das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so kann die Gährung nicht mehr erfolgen. Wird Bierhefe mit Wasser ausgekocht, und die Flüssigkeit langsam abgedampft, so soll der Rückstand noch Gährung hervorbringen.

3) Weingeist zerstört augenblicklich die Gährungskraft der Hefe, wahrscheinlich indem der Weingeist der Hefe das Wasser entzieht.

4) Stoffe, welche den wesentlichen Bestandtheil der Hefe auflösen können, daher dessen Abscheidung verhindern, wie die Alkalien, wirken, wie schon bemerkt wurde, der Gährung entgegen.

5) Schwefelblumen, schweflige Säure und deren Salze, schwefelhaltige flüchtige Oele, wie die von Senf und Meerrettig, der Senf, salpetrige Säure, Chlorkalk, Gerbstoff, die meisten Metallsalze, vor allen Dingen aber Sublimat und arsenige Säure, zerstören die Gährungskraft der Hefe, und werden sie zu einer in Gährung begriffenen Flüssigkeit gesetzt, so hört dieselbe sogleich auf. Diese Wirkung wird schon durch eine sehr geringe Menge Sublimat und arseniger Säure hervorgebracht.

Werden alle die Umstände berücksichtigt, unter welchen die Gährungskraft der Hefe aufgehoben wird, so zeigt sich auffallenderweise, dass diess unter Einflüssen geschieht, welche in der That das organische Leben zu zerstören vermögen.

6) Durch die Verminderung der Temperatur kann die Gährung ebenfalls ganz aufgehoben werden.

Zersetzte Hefe.

Wird zu einer Zuckerlösung nicht mehr Hefe gesetzt, als nöthig ist, um den Zucker zu zersetzen, so bleibt nach der Gährung eine Substanz zurück, welche, wie bereits angegeben, von Neuem keine Gährung veranlassen kann. Diese Substanz unterscheidet sich von der Hefe besonders dadurch, dass sie frei von Stickstoff ist, und desshalb bei der trocknen Destillation kein Ammoniak bildet. Nach den microscopischen Untersuchungen von *Cagniard de la Tour* (S. 371) werden die zersetzten Kügelchen, d. h. diejenigen, welche keine Gährung mehr hervorbringen können, auseinandergesprengt, woraus sich denn vermuthen liesse, dass dieser Kraftverlust nur in einer mechanischen Ursache begründet sei; wahrscheinlicher ist es jedoch, dass durch die Zersetzung der Hefe, d. h. durch die theilweise Fäulniss der Kügelchen, der Zusammenhang aufgehoben, und zugleich, neben andern Produkten, welche sich zum Theil in Wasser lösen, Ammoniak gebildet wird. *Thenard* hält die zersetzte Hefe für Hordein (Pflanzenfaser?), wogegen jedoch *Berzelius* bemerkt, dass diess nicht leicht der Fall sein könne, weil Hordein in der klaren Würze nicht löslich sei.

Ersatzmittel für die Hefe, künstliche Hefenbildung.

Wie aus dem Abgehandelten sich ergeben, wird die Hefe erhalten durch Zersetzung des im natürlichen Zuckersafte enthaltenen Stickstoff-haltigen Klebers. Auch andere Stickstoff-haltige Verbindungen können Gährung hervorbringen; so Kässtoff, Eiweiss, thierischer Faserstoff, der Kleber, welcher sich in verschiedenen Saamen vorfindet, etc. Alle diese Stoffe gehen sehr leicht in die faulige Gährung über. Die Wirkung derselben erfolgt jedoch nur bei höherer Temperatur und in längerer Zeit. Sollen diese Stoffe als Ferment wirksam werden, so müssen sie gleichfalls in der Zersetzung begriffen sein, und diese scheint bei denselben langsamer einzutreten, als bei dem im natürlichen Safte vorkommenden Kleber; daher veranlassen diese Stoffe die Gährung viel schneller, wenn sie selbst schon in der Fäulniss begriffen sind. Das Eiweiss der Eier versetzt eine Zuckerlösung binnen 3 Wochen bei 35^{0} in Gährung; dabei aber schlägt sich der Ueberschuss von Eiweiss als Hefe nieder. Diese Stickstoff-haltigen Stoffe werden schneller in wirkliches Ferment umgewandelt, wenn die Zuckerlösung, in welche jene Körper gebracht werden, bereits in Gährung begriffen ist; ja es scheint das Kohlensäuregas, welches in der Flüssigkeit

vorkommt, einen besondern Einfluss auf die Hefenbildung auszuüben (S. 363). Hierauf beruht auch die Vermehrung der Hefe und die künstliche Hefenbildung. Im erstern Falle wird der Gährungsprozess so zu leiten gesucht, dass die Bildung von Ferment die Hauptsache wird. Diess wird dadurch bewirkt, dass der gährenden Flüssigkeit Pflanzenstoffe zugeführt werden, welche eine grosse Menge Stickstoff-haltiger Substanzen enthalten. Hierzu eignet sich besonders das Mehl von Erbsen, Bohnen, Linsen.

Ohne Zusatz von Hefe künstliche Hefe zu bereiten, ist schwierig. Nach *Fremy* gelingt die Bildung, wenn ein starkes Malzinfusum mit Kohlensäuregas gesättigt und dann der Gährungstemperatur unterworfen wird. Zusatz von Honig und Weinstein soll die Operation beschleunigen.

Schleimige Gährung.

Schleimig wird die Gährung genannt, wenn durch dieselbe der Zucker zerstört, aber wenig oder doch keine entsprechende Menge Weingeist, sondern eine Gummi-ähnliche Substanz gebildet wird. Diese Gährung soll nach Untersuchungen von *Desfosses* eintreten, wenn das vorhandene Ferment in zu geringer Menge vorhanden sei. Künstlich kann sie hervorgerufen werden, wenn 1 Theil Zucker in 20 Theilen Wasser, welches vorher mit etwas Kleber oder ausgewaschener Bierhefe gekocht wurde, gelöst wird. Diese Gährung geht bei der gewöhnlichen Temperatur nur langsam von Statten; schneller bei 24—30°; es entwickelt sich etwas Wasserstoffgas und Kohlensäuregas in dem Verhältniss von 1 zu 2. Die gegohrene Flüssigkeit wird trübe, und nimmt eine fadenziehende Beschaffenheit an. Diese Gährung kann durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Alaun, Gerbstoff, wodurch der aufgelöste Kleber gefällt wird, verhindert werden. Wird die gegohrene Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine Masse zurück, welche Aehnlichkeit mit Stärkegummi hat, aber viel schleimiger ist. Bei manchen Weinen tritt diese schleimige Gährung ein und bedingt das sogenannte Langwerden derselben, welches am leichtesten durch ein wenig Gerbstoff aufgehoben werden kann. In mehreren Wurzeln, wie von Helianthus tuberosus, Beta altissima etc., ist eine eiweissartige Substanz enthalten, welche die Eigenschaft besitzt, die schleimige Gährung einzuleiten, deren Verlauf jedoch so gut als gar nicht bekannt ist. Sollte jedoch wirklich Stärkegummi gebildet werden, so würde diess beweisen, dass auch aus Traubenzucker rückwärts durch Wasserausscheidung Gummi gebildet werden kann, was bis jetzt auf andere Weise nicht möglich war.

Fuselöl.

Ausser Hefe und Weingeist entsteht bei der Gährung des Traubensaftes, der Getreidearten, der Kartoffeln und wahrscheinlich bei jeder Gährung ein eigenthümliches Oel, welches *Fuselöl* genannt wird. Dasselbe bleibt in der gegohrenen Flüssigkeit zum Theil aufgelöst, zum Theil schlägt es sich nieder und findet sich namentlich beim Wein in der Weinhefe, gemischt mit Hefe und einigen andern Stoffen. Aus dem Wein wird dasselbe erhalten, wenn grosse Quantitäten desselben destillirt werden; auf ähnliche Weise wird es aus den geistigen Getränken, welche aus Getreidearten dargestellt worden, gewonnen. Der eigenthümliche Geruch, den alle Weine haben, besonders aber dem alten eigenthümlich ist, jedoch nicht verwechselt werden darf mit dem Geruch, welcher im gewöhnlichen Leben mit dem Namen Bouquet, Blume etc. belegt wird, rührt von dem aufgelösten Fuselöl her.

Nach den Untersuchungen von *Liebig* und *Pelouze* (Pogg. Ann. XXXXI. 571) ist das Fuselöl des Weines eine Verbindung von Aether mit einer eigenthümlichen Säure, welche sie Oenanthsäure (von *οινον*, Wein, und *ανδος*, Blume) genannt haben. Das Fuselöl selbst ist Oenanthäther gemengt mit freier Oenanthsäure.

Mulder (ibid. 582) zeigte hierauf, dass das Fuselöl der Getreidearten aus Oenanthäther und einem eigenthümlichen Oele bestehe, welches letztere von diesem Chemiker Kornöl (Oleum siticum, von *σιτος* frumentum) genannt worden ist. *Dumas* analysirte das Fuselöl des Kartoffelbranntweins (Pogg. Annal. XXXIV. 335). Ob dieses Fuselöl ebenfalls Oenanthäther enthält, darüber geben die Untersuchungen von *Dumas* keine Auskunft.

Der Oenanthäther wird bei den zusammengesetzten Aetherarten beschrieben.

Oenanthsäure.

Wasserfrei $C_{14} H_{26} O_2$.
I. Hydrat $C_{14} H_{26} O_2 + aq$.
II. Hydrat $C_{14} H_{26} O_2 + 2\ aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 114,68. $O = 100$. 1432,35.
100 Theile C 74,71. H 11,33. O 13,96.

Liebig, *Pelouze* und *Mulder* analysirten die wasserfreie Säure und das erste Hydrat. Von *Mulder* wurde das zweite Hydrat entdeckt und analysirt (l. c.). Die analytischen Resultate der genannten Chemiker stimmen mit einander überein.

Vorkommen. Im Oenanthäther (Fuselöl des Weins und des Kornbranntweins).

Bildung. Oenanthsäure konnte künstlich noch nicht dargestellt werden.

Darstellung. Oenanthäther wird mit kaustischen Alkalien gekocht; dabei entweicht Weingeist, während önanthsaures Kali gebildet wird. Dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; die Oenanthsäure scheidet sich sogleich und vollständig ab, und begiebt sich in Gestalt eines geruchlosen Oels auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die so erhaltene Oenanthsäure wird mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und von anhängendem Wasser entweder durch Berührung mit groben Stücken Chlorcalcium in der Kälte, oder durch Aussetzen im luftleeren Raume über Schwefelsäure von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit. (*Liebig* und *Pelouze.*) Die so erhaltene Säure ist das I. Hydrat der Säure; dasselbe wird auch erhalten, wenn die durch Schwefelsäure abgeschiedene Oenanthsäure in Weingeist gelöst und die erhaltene Auflösung schnell verdunstet wird. Geschieht aber die Verdunstung sehr langsam aus einem hohen Cylinderglase, so entsteht auf der Oberfläche eine Schicht eines klaren Oels, und unter derselben bilden sich Krystalle, die nach und nach zu Boden sinken. Das klare Oel ist das II. Hydrat, und die Krystalle sind wasserfreie Säure. (*Mulder.*) Das erste Hydrat zerfällt demnach in wasserfreie Säure und in das zweite Hydrat. Wird das Hydrat der Oenanthsäure einer Destillation unterworfen, so zerfällt es in Wasser und in wasserfreie Säure. (*Liebig* und *Pelouze.*)

Eigenschaften. Wasserfreie Säure. Sie ist fest. In höherer Temperatur schmilzt sie, und gesteht wieder bei 31^{0}. Bei einer Temperatur von 293 — 295^{0} verflüchtigt sie sich unverändert; nur zuletzt färbt sich die Säure etwas gelb. *I. Hydrat.* Das erste Hydrat ist bei 13,2^{0} blendend weiss und butterartig weiss; über dieser Temperatur schmilzt es zu einem farblosen Oele. Die Säure ist geruchlos und geschmacklos, röthet Lakmus. In Wasser unlöslich, dagegen in Aether und Weingeist leicht löslich. Das *II. Hydrat* stellt gleichfalls ein wasserklares Oel dar, welches bei + 12^{0} ein spez. Gewicht von 0,881 zeigt. Durch gelindes Erwärmen verwandelt sie sich in wasserfreie Säure; das Gleiche erfolgt durch Behandlung mit Chlorcalcium. (*Mulder.*)

Zersetzungen. Wie bereits bemerkt wurde, wird die Oenanthsäure bei der Destillation gegen das Ende der Operation etwas zersetzt. Sonstige Zersetzungen sind nicht bekannt.

Oenanthsaure Salze.

Die önanthsauren Salze sind noch wenig untersucht. Die Säure scheint basische, neutrale und saure Salze zu bilden. Wird eine

weingeistige Auflösung von Oenanthsäure mit Kali vollständig neutralisirt, so gesteht nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von feinen Nadeln, die, getrocknet, ein seidenartiges Ansehen haben; diese Krystalle sind doppelt önanthsaures Salz. Einfach önanthsaures Natron wird erhalten, wenn Oenanthsäure kochend in kohlensaurem Natron gelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt wird, in welchem sich das neutrale Salz auflöst. Neutrales önanthsaures Natron giebt mit essigsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd Niederschläge. Das Kupfersalz, welches zu Boden fällt, ist die neutrale Verbindung; das Silbersalz und Bleisalz hingegen sind Gemenge von basischen und sauren Salzen, bestehend aus 2 At. Basis auf 3 At. Säure. Wird eine heisse Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist mit einer Auflösung von Oenanthsäure vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher in kochendem Wasser zusammenbackt; nach dem Erkalten bleibt eine harte, zerreibliche Masse. Wird sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, so wird sie in 2 Verbindungen getrennt, von denen die eine kaum in Weingeist löslich ist und als Rückstand bleibt, während die andere aus der heissen Auflösung beim Erkalten herauskrystallisirt. Das ungelöste Salz ist basisch. *Liebig* und *Pelouze*. Man vergl. auch *Mulder* l. c.

Fuselöl aus Getreidebranntwein.

Wie oben angegeben wurde, besteht das Fuselöl von Getreidebranntwein nach *Mulder*'s Untersuchungen aus Oenanthäther und aus Kornöl. Wird das rohe Fuselöl, welches wegen seines Kupfergehaltes eine grüne Farbe besitzt, einigemal über kohlensaures Natron destillirt, und dann durch Chlorcalcium entwässert, so wird ein grünlich gelbes Oel von durchdringendem Geruche und scharfem Geschmack gewonnen, welches von kohlensauren Alkalien nicht verändert wird.

Seine Zusammensetzung fand *Mulder* aus: $C_{60}\ H_{106}\ O_7$, und in 100 Theilen C 77,11, H 11,13, O 11,76.

Dieses Oel ist die Verbindung des Oenanthäthers mit Kornöl.

Zersetzungen. Wird das rohe Fuselöl mit ätzendem Kali destillirt, so zerfällt es in Kornöl, Oenanthsäure und Weingeist.

1 At. rohes Fuselöl .	$C_{60}\ H_{106}\ O_7$
+ 1 » Wasser . . .	$H_2\ O$
	$C_{60}\ H_{108}\ O_8$

zerfallen in:

1 At.	Kornöl	$C_{42}\ H_{70}\ O_4$
1 »	Oenanthsäure .	$C_{14}\ H_{26}\ O_2$
1 »	Weingeist . . .	$C_4\ H_{12}\ O_2$
		$C_{60}\ H_{108}\ O_8$.

Kornöl.

Oleum siticum.

$C_{42}\ H_{70}\ O_4$.

100 Theile C 79,33. H 10,79. O 9,88.

Von *Mulder* analysirt.

Darstellung. Wie das Kornöl erhalten wird, ergiebt sich aus der Zersetzung des rohen Fuselöls vom Kornbranntwein.

Eigenschaften. Es besitzt einen durchdringenden Geruch nach Phellandrium, einen scharfen Geschmack und eine hellgrünlich gelbe Farbe. Für sich kann es ohne Zersetzung nicht destillirt werden.

Fuselöl aus Kartoffelbranntwein.

$C_5\ H_{12}\ O$.

100 Theile C 68,6. H 13,4. O 18,0.

10	Maass	Kohlengas	4,2160
12	»	Wasserstoffgas .	0,8256
1	»	Sauerstoffgas . .	1,1026
= 2	»	Fuselölgas	6,1442.

$$1 \text{ Maass Fuselölgas} = \frac{6{,}1442}{2} = 3{,}0721.$$

Von *Dumas* untersucht. Durch directe Wägung fand er das spez. Gew. = 3,147. (Pogg. Ann. XXXIV. 338.)

Vorkommen. Im Kartoffelbranntwein.

Darstellung. Das Fuselöl wird aus dem Kartoffelbranntwein auf ähnliche Weise gewonnen, wie aus dem Fruchtbranntwein.

Eigenschaften. Im rohen Zustand ist es stark rothgelb, und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch. Werden seine Dämpfe längere Zeit mit Luft eingeathmet, so stellen sich Uebelkeiten und Kopfweh ein. Wird das rohe Oel einer Destillation unterworfen, so bleibt ein Rückstand, welcher bei 130 bis 132° siedet; was nun überdestillirt, ist das reine Fuselöl. Es ist vollkommen klar und farblos, und besitzt einen eigenthümlichen ekelhaften Geruch.

Zersetzungen. Wird das Oel mit Pottasche destillirt, so nimmt es einen Fruchtgeruch an, ähnlich dem des Salpeteräthers, oder der Reinetteäpfel.

Ob es mit reinen Alkalien behandelt Oenanthsäure liefert, ist nicht untersucht.

Ist das Fuselöl ein Produkt der Gährung?

Fourcroy und *Vauquelin* wollen nachgewiesen haben, dass das Fuselöl keineswegs bei der Gährung erzeugt werde, sondern z. B. in den Gerstenkörnern schon fertig gebildet vorhanden sei. Sie geben an, dass die Gerstenkörner, wenn sie vollständig mit Wasser erschöpft seien, ihr Oel an Weingeist abtreten.

Payen (Pogg. Ann. XXXII. 192) will sogar das Organ ausgemittelt haben, welches in den Kartoffeln der Sitz des Oeles ist. *Liebig* und *Pelouze* halten es für wahrscheinlich, dass die Oenanthsäure entweder in den Kernen der Trauben oder in dem Safte von letzteren in Form eines Salzes enthalten, und der Oenanthäther erst bei der Lagerung des Weines gebildet werde. Uebrigens enthält die Weinhefe, welche sich nach der Gährung absetzt, Fuselöl. Da jedoch die Oenanthsäure auch in dem Fuselöl von Getreidebranntwein vorkommt, so ist es wahrscheinlich, dass dieselbe ein Produkt der Gährung und nicht der Traube eigenthümlich ist. Fernere Untersuchungen werden hierüber entscheiden.

Die Oenanthsäure kommt am meisten mit den fetten Säuren überein, unterscheidet sich aber von denselben sehr durch ihre Zusammensetzung. Die Fettsäuren enthalten nämlich meistentheils 3 At. Sauerstoff. Keine ist bekannt, welche nur 2 At. enthält. Diess müsste fast zur Vermuthung führen, dass die Oenanthsäure gleichfalls 3 At. Sauerstoff enthalte und die Verbindungen von 2 At. Basis auf 3 At. Säure die neutralen Salze wären. Hiergegen spricht jedoch die Analyse des Oenanthäthers und des Hydrats der Säure.

W e i n g e i s t.

Alkohol. Spiritus vini rectificatissimus. Alkohol absolutus.

$C_4\ H_{12}\ O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 46,48. $O = 100$. 580,628.

100 Theile C 52,18. H 13,04. O 34,78.

6	Maass	Kohlengas . . .	3,3752
12	»	Wasserstoffgas .	0,8256
2	»	Sauerstoffgas . .	2,2052
= 4	»	Weingeistgas . .	6,4060.

$$1 \text{ Maass Weingeistgas} = \frac{6,4060}{4} = 1,6015.$$

Der Weingeist wurde von *Gay-Lussac* (Ann. de chim. et de phys. XCV. 311), von *Dumas* und *Boullay* (Pogg. Ann. XII. 93), ferner von *Ure* und mehreren andern Chemikern analysirt. Das spez. Gewicht des Dampfes bestimmte *Gay-Lussac*. Die theoretischen Betrachtungen über die Zusammensetzung des Weingeists werden später angeführt.

Vorkommen. Der Weingeist findet sich in jeder gegohrenen Flüssigkeit, wie im Wein, Bier, Branntwein etc.

Bildung. Der Weingeist entsteht 1) während der Gährung durch Zersetzung des Zuckers etc. (S. Gährung.)

2) In allen Fällen, in welchen Aether frei wird und im Moment seines Freiwerdens mit Wasser in Berührung kommt, entsteht Weingeist.

	1 At.	Aether . . .	$C_4 H_{10} O$
+	1 »	Wasser . . .	$H_2 O$
=	1 »	Weingeist . .	$C_4 H_{12} O_2$.

Darstellung. Aus jeder gegohrenen Flüssigkeit (Wein, Bier etc.) lässt sich durch Destillation Weingeist gewinnen; jedoch stets nur in Verbindung mit Wasser. Im Grossen wird der Branntwein gewonnen, indem man die durch das Maischen (S. 367) dargestellte Traubenzucker-haltige Substanz (Kartoffelmaische, Getreidemaische) in den Branntweinbrennereien der Destillation unterwirft, und die Destillation so lange fortsetzt, bis das Uebergegangene keinen Weingeist mehr enthält. Das Destillat, welches noch sehr viel Wasser enthält, wird *Lutter* genannt. Durch Destillation des Lutters wird der *Branntwein* gewonnen. Durch mehrmalige Destillation des Branntweins wird der *Spiritus* und der *Alkohol* dargestellt. Der Branntwein enthält 20—25 %, der Spiritus 50—60 % und der Alkohol 80—85 % Weingeist, und besitzt im letztern Falle ein sp. Gew. von 0,850. In zweckmässigen Apparaten wird schon bei der ersten Destillation ein starker Weingeist gewonnen. Es wird dazu ein aus verschiedenen Destillationsgefässen zusammengesetzter Apparat benutzt und mit der Maische gefüllt. Die Dämpfe, welche sich in dem ersten Apparate, welcher erhitzt wird, entwickeln, werden in einen zweiten geleitet, in welchem die übergegangenen Wasserdämpfe sich verdichten; durch die Wärme, welche dadurch frei wird, wird eine derselben entsprechende Menge Weingeistdampf gebildet. Auch lässt sich durch eine zweckmässig geleitete Abkühlung der entstandenen wässrigen Weingeistdämpfe durch eine einmalige Destillation ein starker Weingeist gewinnen. Treten nämlich die durch Erhitzung entstandenen Dämpfe in einen Kühlapparat, in welchem sich warmes Wasser befindet, so wird sich in demselben grössten-

theils das Wasser verdichten. Wenn nun die noch nicht verdichteten Dämpfe in einen zweiten Kühlapparat, in welchem kaltes Wasser sich befindet, geleitet werden, so wird in demselben die völlige Verdichtung eintreten. (Man vergleiche den Artikel Branntweinbrennerei in *Prechtl's* technologischer Encyclopädie, B. II.; ferner *L. Gmelin* in Pogg. Ann. XXXXII. 557.)

Durch wiederholte Destillation ist es jedoch nicht möglich einen wasserfreien Weingeist zu gewinnen; theils wegen der Fähigkeit des Wassers bei allen Temperaturen zu verdampfen, theils auch wegen der chemischen Verwandtschaft des Weingeists zum Wasser. Ebenso wie eine gasförmige Substanz die Verdunstung von einer Flüssigkeit unter deren Siedpunkt veranlasst, ebenso nimmt der beim Erhitzen des wässrigen Weingeists sich erzeugende Weingeistdampf eine seinem Umfang und der Temperatur entsprechende Menge Wasserdampf unter dem Siedpunkt des Wassers auf, welcher sich dann mit den Weingeistdämpfen verdichtet. Wird daher die Destillation selbst bei der niedrigsten Temperatur oder im luftleeren Raume vorgenommen, so ist doch der Weingeist stets mit 8 bis 10 Prozent Wasser vermischt.

Um den Weingeist völlig wasserfrei zu erhalten, muss er mit Substanzen in Berührung gebracht werden, welche durch ihre chemische Verwandtschaft das Wasser dem Weingeist entziehen, und dasselbe bei einer Temperatur, bei welcher der Weingeist siedet, nicht abzugeben vermögen. Verwittertes Glaubersalz, wasserfreier Gyps entziehen dem Weingeist das Wasser, aber nicht vollständig. Zu der vollständigen Entwässerung eignen sich nur 2 Stoffe, nämlich der gebrannte Kalk und das Chlorcalcium. Das Chlorcalcium giebt wie bekanntlich mit Wasser mehrere bestimmte Verbindungen; die mit dem grössten Wassergehalte (6 At. Wasser) giebt bei einer Temperatur von 130 — 150 ° einen Theil seines Wassers ab; die mit 2 At. Wasser verliert dasselbe erst bei 300 — 400 °. Soll demnach das Chlorcalcium zur Entwässerung des Weingeists angewandt werden, so muss demselben durch mehrmalige Destillation schon alles Wasser bis auf 10 % entzogen sein. Hierauf wird er in einem Destillationsgefässe mit $1^1/_3$ grob zerstossenem, geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und mehrere Tage stehen gelassen. Dann wird so lange destillirt, als der übergegangene Weingeist ein spez. Gewicht von 0,794 bei 15 ° beträgt. Ist der Weingeist noch nicht wasserfrei, so muss die Operation wiederholt werden.

Der gebrannte Kalk wird in einer Retorte mit Weingeist von 90 % übergossen. Der Kalk löscht sich nach einiger Zeit und

entwickelt dabei so viele Wärme, dass ein Theil des Weingeists freiwillig überdestillirt.

Eine der interessantesten Entwässerungsmethoden ist die von *Sömmering* entdeckte. Sie beruht auf dem verschiedenen Grad der Adhäsion zwischen Wasser, Weingeist und der thierischen Blase. Wenn man die letztere im feuchten Zustande mit Weingeist zusammenbringt, so wird sie durchaus nicht davon benetzt; ist der Weingeist sehr stark, so entzieht er der Blase das Wasser fast grösstentheils. Wenn wässriger Weingeist in einem Gefässe, welches mit einer thierischen Blase zugebunden ist, oder in einer Blase selbst längere Zeit stehen gelassen wird, so wird der Weingeist fortwährend stärker. Es befeuchtet sich nämlich die innere Fläche der Blase mit Wasser, dieses dringt durch die Poren derselben und verdunstet auf der Aussenfläche. Der Weingeist kann so grösstentheils (bis auf 2—4 %) vom Wasser befreit werden. Um daher ohne Kosten einen Weingeist von 96—98 % zu erhalten, werden mehrere vom Fett und sonstigen Unreinigkeiten vollständig gereinigte thierische Blasen mit wässrigem Weingeist gefüllt, und 6—12 Tage in einer Temperatur von 16—24 ° aufgehängt. So wie auf der Aussenfläche der Blase der Geruch nach Weingeist bemerkt wird, ist die Operation beendigt. (*Sömmering.* Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in München. 1820—1824.)

Um dem Weingeist das Fuselöl zu entziehen, würde sich, wie aus der Natur dieser Substanz hervorgeht, am besten das reine Kali eignen; nur darf das Kali nicht in überschüssiger Menge angewandt werden, weil es sonst zersetzend auf den Weingeist einwirkt. Im Grossen bedient man sich in der Regel gut ausgeglühter Holzkohlen, welche als grobes Pulver vor der Destillation einige Tage mit dem Weingeist digerirt werden. Die andern Mittel, welche vorgeschlagen wurden, wie Chlorkalk, Schwefelsäure, mangansaures Kali, erfüllen ihren Zweck nur unvollständig, indem sie mehr zersetzend auf den Weingeist als auf das Fuselöl einwirken. Die im Branntwein vorkommenden Essigsäure, Metalle etc. werden durch eine einfache Destillation über etwas Pottasche entfernt.

Eigenschaften. Der reine Weingeist (Alkohol) erscheint als wasserhelle, sehr dünnflüssige, tropfbare Flüssigkeit, von angenehm durchdringendem Geruch und eigenthümlichem, brennendem Geschmack. Bei 17,5 ° beträgt sein spez. Gewicht 0,7932. Sein Siedpunkt liegt bei 77—78 °. Er reagirt weder sauer noch basisch, bricht das Licht ziemlich stark (2,22 Luft = 1). 1 Maass Weingeist bildet beim Erhitzen 488 Maasstheile Dampf. Im wasserfreien Zustande wirkt er sowohl innerlich als äusserlich giftig, indem er

mit grosser Begierde den lebenden organischen Verbindungen Wasser entzieht. Mit Wasser verdünnt, bewirkt er innerlich in geringer Menge Munterkeit, in grösserer Berauschung; zeigt jedoch auch im verdünnten Zustande in sehr grosser Menge tödtliche Wirkung. Der Weingeist konnte bei keiner Temperatur in den festen Zustand gebracht werden. *Hutton* behauptet den Alkohol durch eine Kälte von — 79° in den festen Zustand gebracht zu haben. Es sollen sich 3 Schichten gebildet haben; die untere soll aus farblosen, stechend riechenden, an der Luft rauchenden, vierseitigen Säulen, die mittlere aus einer blassgelben, halbkrystallinischen, zuerst stechend, dann angenehm süsslich schmeckenden Masse, die obere aus einer schwach gelblich grünen, übel riechenden und schmeckenden Flüssigkeit bestanden haben. (*Gilbert's* Annalen. XLVI. 119.) Er ist leicht entzündlich und brennt mit einer schwach leuchtenden Flamme.

Verhalten des Weingeists zum Wasser. Der wasserfreie Weingeist zeichnet sich durch seine Verwandtschaft zum Wasser aus, und lässt sich mit demselben in jedem Verhältnisse mischen; dabei findet Wärmeentwicklung und Verdichtung statt. Ist das spez. Gew. des mit Wasser vermischten Weingeists 0,97, so findet bei weiterem Zusatz von Wasser noch Wärmeentwicklung statt, aber keine Verdichtung mehr, sondern Ausdehnung. Wegen dieser grossen Anziehungskraft des Weingeists zum Wasser muss derselbe in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil er sonst Wasser aus der Luft aufnimmt. Nach *Yelin* siedet Alkohol mit 3 Prozent Wassergehalt bei einer niedrigern Temperatur als wasserfreier Weingeist; er sucht hieraus die Thatsache zu erklären, dass bei der Destillation eines nicht ganz wasserfreien Weingeists zuerst wasserhaltiger und erst später wasserfreier übergehe.

Es lässt sich in einem wasserhaltigen Weingeist der Gehalt an Weingeist sowohl aus dessen Siedpunkt als spezifischem Gewichte bestimmen.

In Beziehung auf den Siedpunkt hat *Gröning* folgende Tabelle entworfen: die erste Columne bezieht sich auf die Temperatur, die zweite auf den Weingeistgehalt der kochenden Flüssigkeit, in der dritten ist der Alkoholgehalt im Dampfe, oder in der sich verdichtenden Flüssigkeit angegeben.

Temperatur.	Alkoholgehalt der kochenden Flüssigkeit.	Alkoholgehalt der überdestillirten Flüssigkeit.
+ 77,25	92	93
70,50	90	92
77,81	85	91,5
78,15	80	90,5
78,75	75	90
79,50	70	89
80	65	87
81,25	50	85
82,50	40	82
83,75	35	80
85	30	78
86,25	25	76
88,50	20	71
88,75	18	68
90	15	66
91,25	12	61
92,50	10	55
93,75	7	50
95	5	42
96,25	3	36
97,50	2	28
98,75	1	13
100,0	0	0

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass diese Angaben auf eine sehr grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen können.

Das spezifische Gewicht des mit verschiedener Menge Wasser vermischten Weingeists haben mehrere Chemiker, wie *Lowitz* (Crell's chem. Ann. 1796. I. 195), *Meissner* (dessen Areometrie. II. 27, 30), *Gilpin* (Philosoph. Transact. 1794), *Tralles* (Gilberts Annal. XXXVIII. 386) etc., bestimmt.

Die folgende Tabelle hat *Meissner* (l. c.) bekannt gemacht. In der ersten Columne sind die Prozente dem Gewichte nach, in der vierten dem Volumen nach angegeben. Die zweite, dritte, fünfte und sechste Columne geben die spezifischen Gewichte bei + 20 ° und 17,5 ° an.

Gewichts-prozent.	Spezifisches Gewicht.		Volum.-prozent.	Spezifisches Gewicht.	
	bei 20 °.	17,5 °.		bei 20 °.	17,5 °.
100	0,791	0,793	100	0,791	0,793
95	0,805	0,807	95	0,809	0,811
90	0,818	0,822	90	0,824	0,829
85	0,831	0,835	85	0,839	0,843
80	0,843	0,847	80	0,854	0,857
75	0,856	0,859	75	0,867	0,869
70	0,868	0,870	70	0,880	0,883
65	0,880	0,883	65	0,893	0,896
60	0,892	0,895	60	0,906	0,907
55	0,904	0,906	55	0,917	0,919
50	0,915	0,917	50	0,928	0,930
45	0,926	0,929	45	0,938	0,940
40	0,937	0,939	40	0,947	0,949
35	0,947	0,949	35	0,955	0,958
30	0,955	0,958	30	0,963	0,964
25	0,963	0,965	25	0,969	0,970
20	0,970	0,971	20	0,975	0,976
15	0,977	0,977	15	0,981	0,980
10	0,984	0,983	10	0,987	0,986
5	0,992	0,991	5	0,993	0,993
0	1,000	1,000	0	1,000	1,000

(Ueber die Bestimmung der Weingeistmenge in wasserhaltigem Weingeist (Branntwein, Spiritus) vergl. man *Gay-Lussac*, Instruction pour l'usage de l'Alcoolmetrie centesimal et des Tables qui l'accompagnent, Paris 1824; ferner *Tralles*, Gilbert's Ann. XXXVIII. 386; *Meissner* l. c.; eine Zusammenstellung der über Alkoholometrie und Areometrie erschienenen Arbeiten findet sich im Handwörterbuch der Chemie von *Liebig* und *Poggendorff* I. 212, und in *Prechtl*'s Encyclopädie I. 222.)

Zersetzungen. 1) Reiner Weingeist erleidet keine Veränderung weder in luftleeren noch lufterfüllten Gefässen; mit feuchter Luft in Berührung gebracht, wird er wasserhaltig.

2) Wird eine Mischung von Wasser, Weingeist und Hefe mit Sauerstoff in Berührung gelassen, so entsteht Essigsäure und Wasser; bevor jedoch die Essigsäure gebildet ist, entstehen noch andere Produkte. (S. Essiggährung.)

	1 At. Weingeist . .	$C_4\,H_{12}\,O_2$	
	+ 4 » Sauerstoff . .	O_4	
		$C_4\,H_{12}\,O_6$	
bilden:			
	1 At. Essigsäure . .	$C_4\,H_6\,O_3$	
	3 » Wasser . . .	$H_6\,O_3$	
		$C_4\,H_{12}\,O_6$.	

3) Wird Platinschwarz, unter Zutritt von Luft, mit Weingeist befeuchtet, so wird es fast augenblicklich glühend, und glüht so lange fort, als noch Weingeist vorhanden ist; ist der Weingeist mit Wasser verdünnt, so tritt das Glühen nicht ein, da aber das Platinschwarz fortwährend Sauerstoff absorbirt, und diesen an die Bestandtheile des Weingeists überträgt, so findet eine langsame Verbrennung desselben statt, wodurch anfangs Wasser, Aldehyd, Acetal, Essigäther und Essigsäure gebildet werden; bei fortdauernder Einwirkung wird das anfangs gebildete Aldehyd und Acetal durch Sauerstoffabsorption in Essigsäure und Wasser verwandelt. Ohne Zweifel werden bei der Einwirkung der Hefe auf den Weingeist vor der Essigbildung dieselben Verbindungen gebildet. (*Döbereiner*, *Liebig*.)

	1 At. Weingeist . . .	$C_4\,H_{12}\,O_2$
	+ 2 » Sauerstoff . . .	O_2
		$C_4\,H_{12}\,O_4$
bilden:		
	1 At. Aldehyd	$C_4\,H_8\,O_2$
	2 » Wasser	$H_4\,O_2$
		$C_4\,H_{12}\,O_4$.
Ferner:		
	2 At. Weingeist . . .	$C_8\,H_{24}\,O_4$
	+ 2 » Sauerstoff . . .	O_2
		$C_8\,H_{24}\,O_6$
können bilden:		
	1 At. Acetal	$C_8\,H_{18}\,O_3$
	3 » Wasser	$H_6\,O_3$
		$C_8\,H_{24}\,O_6$.
Ferner:		
	1 At. Aldehyd	$C_4\,H_8\,O_2$
	+ 2 » Sauerstoff . . .	O_2
		$C_4\,H_8\,O_4$
bilden:		
	1 At. Essigsäurehydrat .	$C_4\,H_8\,O_4$.

Ferner:

	1 At. Acetal	$C_8 H_{18} O_3$
	+ 6 » Sauerstoff . . .	O_6
		$C_8 H_{18} O_9$
bilden:		
	2 At. Essigsäurehydrat .	$C_8 H_{16} O_8$
	1 » Wasser	$H_2 O$
		$C_8 H_{18} O_9$.

Bildung von Kohlensäure wird nicht beobachtet. Da Aldehyd und Essigäther gleiche prozentische Zusammensetzung haben, so ergiebt sich, dass neben Aldehyd auch Essigäther gebildet werden kann. Aus den Formeln geht hervor, dass das Endresultat, wenn der Sauerstoff hinreichend zugegen ist, in der Bildung von Essigsäure und Wasser besteht. Werden daher die Zwischenverbindungen nicht berücksichtigt, so ergiebt sich zuletzt folgende Zersetzung:

	1 At. Weingeist . .	$C_4 H_{12} O_2$
	+ 4 » Sauerstoff. .	O_4
		$C_4 H_{12} O_6$
geben:		
	1 At. Essigsäure .	$C_4 H_6 O_3$
	3 » Wasser . .	$H_6 O_3$
		$C_4 H_{12} O_6$.

4) Werden Alkoholdämpfe und Sauerstoffgas gemeinschaftlich durch eine schwach glühende Röhre geleitet, so bilden sich Kohlensäure, Aldehydsäure (?), Essigsäure, Wasser und ein eigenthümlicher, noch nicht untersuchter, die Augen stark angreifender Körper. Ganz die gleichen Produkte werden auch gebildet, wenn die Alkoholdämpfe mit glühendem, gewundenem Platindrath oder einem Platinblech zusammengebracht werden. Die Alkoholdämpfe werden durch einen Docht in den gewundenen Platindrath geführt. Das Glühen dauert so lange, als noch Weingeist zugegen ist. Es entsteht zugleich noch Ameisensäure. — *Lampe ohne Flamme (Davy, Liebig, Danniel.).*

5) Wird der absolute Weingeist durch eine stark glühende Röhre geleitet, so wird er vollständig zersetzt, es scheidet sich Kohle ab, und es wird ein Gemenge von brennbaren Gasen gebildet.

6) Sauerstoff-haltige unorganische Verbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abtreten, zersetzen den Weingeist auf ähnliche Weise, wie oben angegeben wurde; es entstehen ganz ähnliche Produkte. Wird Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so wird, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein saures

Destillat erhalten, welches aus Essigsäure, Ameisensäure, Aether, Aldehyd und ätherschwefelsaurem Weinöl besteht. Wird statt Alkohol sehr wässriger Weingeist genommen, so destillirt im Anfang Aldehyd, dann Essigäther und Ameisenäther, und zuletzt Essigsäure und Ameisensäure über. Aehnlich dem Braunstein wirkt die Chromsäure sowohl für sich als in Verbindung mit Schwefelsäure. Bei Anwendung der reinen Chromsäure entsteht zugleich essigsaures Chromoxydul.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf den Weingeist ein; ist sie nicht im Ueberschuss zugegen, so entstehen Essigsäure, Aldehyd, Salpeteräther und eine eigenthümliche Materie; bei einem Ueberschuss von Salpetersäure wird auch Kleesäure gebildet.

Conzentrirte Chlorsäure zersetzt den Weingeist mit grosser Heftigkeit, welche bis zur Entzündung gehen kann, unter Entstehung von Essigsäure und Salzsäure. Ebenso wirkt Bromsäure, nur minder heftig.

7) Wird salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul in Salpetersäure gelöst, und mit dieser Lösung Weingeist zusammengebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt, und es scheidet sich knallsaures Silberoxyd oder knallsaures Quecksilberoxydul aus. Oxyde, welche mit der Knallsäure auflösliche Verbindungen zu bilden vermögen, wie salpetersaures Kupferoxyd, veranlassen nicht die Bildung der Knallsäure. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist Aldehyd, und Stickstoffoxyd gebildet werden, und dass beide Stoffe, wegen des Vorhandenseins des Oxyds, sich in Wasser und Knallsäure zersetzen.

½ At.	Aldehyd . . .	$C_2 H_4 O$
1 »	Stickstoffoxyd .	$N_2 \quad O_2$
		$N_2 C_2 H_4 O_3$

können bilden:

1 At.	Knallsäure . . .	$N_2 C_2 \quad O$
2 »	Wasser	$H_4 O_2$
		$N_2 C_2 H_4 O_3$.

8) Chlorgas zersetzt den Weingeist anfangs unter starker Wärme-Entwicklung, welche bis zur Entzündung und Abscheidung von Kohle gehen kann. Enthält der Weingeist Wasser, so ist die Zersetzung, welche das Chlor veranlasst, ähnlich der des Sauerstoffs, unter Mitwirkung von Ferment oder Platinschwarz. Es entstehen Aldehyd, Essigäther, Chloral, Chloräthyl, während eine grosse Menge Salzsäure entweicht. Wird das Chlor mit wasserfreiem Weingeist so lange behandelt, bis selbst bei höherer Temperatur keine Entwicklung von Salzsäure mehr beobachtet wird,

so bleibt Chloral zurück. Ausser Chloral werden jedoch noch mehrere Substanzen gebildet, wie Chloräthyl etc. Die Bildung des Chlorals beruht darauf, dass durch Chlor dem Weingeist Wasserstoff entzogen wird, an die Stelle des Wasserstoffs aber Chlor tritt. (*Liebig.*)

Nehmen 1 At. Weingeist	$C_4\ H_{12}\ O_2$
auf 8 » Chlor	Chl_{16}
	$C_4\ H_{12}\ O_2\ Chl_{16}$,

so entstehen:

1 At. Chloral	$C_4\ H_2\ O_2\ Chl_6$
5 » Chlorwasserstoffsäure .	$H_{10}\ Chl_{10}$
	$C_4\ H_{12}\ O_2\ Chl_{16}$.

9) Auf ähnliche Weise wie das Chlor wirkt auch das Brom zersetzend auf den Weingeist. Es entstehen Bromal, Bromäthyl, schwerer Bromäther, Bromwasserstoffsäure.

10) Wird Iod in Weingeist gelöst, so enthält nach einiger Zeit der Weingeist Iodwasserstoffsäure. Iodal soll gebildet werden, wenn Iod in Alkohol gelöst und dann der letztere durch Salpetersäure zersetzt wird. (*Aime.*) Wird eine Auflösung von Iod in Weingeist mit einer Auflösung von Kali in Weingeist vermischt, so entsteht Iodkalium und Iodoform.

11) Wird eine Auflösung von Chlorkalk mit verdünntem Weingeist destillirt, so entstehen Chloroform, welches überdestillirt, und Chlorcalcium; zugleich wird auch kohlensaurer Kalk gebildet.

1 At. Weingeist . . .	$C_4\ H_{12}\ O_2$
8 » Chlor	Chl_{16}
2 » Kalk	$O_2\ Ca_2$
	$C_4\ H_{12}\ O_4\ Chl_{16}\ Ca_2$

können bilden:

2 At. Chloroform . . .	$C_4\ H_4\ Chl_{12}$
2 » Chlorcalcium . .	$Chl_4\ Ca_2$
4 » Wasser	$H_8\ O_4$
	$C_4\ H_{12}\ O_4\ Chl_{16}\ Ca_2$.

Durch den Sauerstoff der unterchlorigen Säure des Chlorkalks kann auch Kohlensäure gebildet werden.

Weingeist mit Bromkalk und Wasser destillirt, giebt Bromoform.

Wird Alkohol mit Chlorkalk erwärmt, so entsteht Chloroform, wahrscheinlich Chloral, und essigsaurer Kalk; dieser bildet mit dem Chlorcalcium ein Doppelsalz, welches früher für *chlorweinsauren* Kalk gehalten wurde.

12) Höchst interessant ist die Zersetzung des Weingeists durch Säuren.

a. Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den absoluten Weingeist unter Erhitzung und Bildung von Schwefelsäurehydrat, Aetherschwefelsäure, Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure), sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff und Wasser.

2 At. Weingeist	$C_8 H_{24} O_4$
4 » Schwefelsäure	$+ 4 (S O_3)$
	$C_8 H_{24} O_4 + 4 (S O_3)$

bilden:

1 At. Aetherschwefelsäure . .	$C_4 H_{10} O + 2 (S O_3)$
1 » saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff	$C_4 H_8 + 2 (S O_3)$
3 » Wasser	$H_6 O_3$
	$C_8 H_{24} O_4 + 4 (S O_3)$.

Die Isäthionsäure hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Aetherschwefelsäure.

Wird Schwefelsäurehydrat mit Weingeist vermischt, so entstehen Aetherschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure. Wird die Schwefelsäure mit 36—54 % Wasser verdünnt, so bildet sich, wenn sie mit Alkohol vermischt wird, in der Kälte keine Aetherschwefelsäure. Wird aber das Gemenge bis zum Kochen erhitzt, so entsteht eine grosse Menge Aetherschwefelsäure.

1 At. Weingeist	$C_4 H_{12} O_2$
3 » Schwefelsäurehydrat . .	$3 (S O_3) + 3$ aq.
	$C_4 H_{12} O_2 + 3 (S O_3) + 3$ aq.

bilden:

1 At. Aetherschwefelsäure . .	$C_4 H_{10} O + 2 (S O_3) +$ aq.
1 » verdünnte Schwefelsäure .	$S O_3 + 2$ aq.
	$C_4 H_{12} O_2 + 3 (S O_3) + 3$ aq.

Die Quantität der gebildeten Aetherschwefelsäure nimmt jedoch zu mit der Temperatur. Aber selbst bei einem gewissen Ueberschuss von Weingeist wird nicht die ganze Menge Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure verwandelt. Wird eine Mischung von Aetherschwefelsäure und verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht Aether und Wasser über.

1 At. Aetherschwefelsäure .	$C_4 H_{10} O + 2 (S O_3) +$ aq.

zerfällt in:

1 At. Aether	$C_4 H_{10} O$
1 » Wasser	aq.
2 » Schwefelsäure	$2 (S O_3)$
	$C_4 H_{10} O + 2 (S O_3) +$ aq.

Ist noch unzersetzter Weingeist vorhanden, so bildet sich durch die freigewordene Schwefelsäure sogleich wieder Aetherschwefelsäure. (*Magnus*, *Liebig*, *Berzelius* etc.) (S. Aetherbildung.)

Nach Untersuchungen, welche *Mitscherlich* vorgenommen hat (dessen Lehrbuch der Chemie, III. Aufl. S. 136), hat sich ergeben, dass bei der Destillation eines Gemenges von 6 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreiem Weingeist und unter fortdauerndem Zufliessen von Weingeist die ersten 2 Unzen des übergegangenen rohen Aethers ein sp. Gew. von 0,768 haben, und dass das constante sp. Gew. von 0,798 erst erreicht wird, wenn die Schwefelsäure mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt ist, d. h. wenn sie noch einmal so viel Wasser aufgenommen hat, als sie bereits schon enthält. Werden 100 Theile Schwefelsäurehydrat mit 20 Theilen Wasser und dann mit 50 Theilen wasserfreiem Weingeist vermischt und destillirt, so ergiebt sich, dass, wenn der Siedpunkt auf 140 ° gestiegen ist, das erste Destillat ein spez. Gewicht zeigt von 0,780, dann steigt es auf 0,788 und zuletzt auf 0,798. Diess ist aber beinahe das spez. Gewicht des angewandten Alkohol; das erstere Destillat besitzt ein geringeres spez. Gewicht, weil die Schwefelsäure eine gewisse Menge Weingeist zurückbehält, daher mehr Aether übergeht. Ist der Siedpunkt constant, so kann eine kleine Menge Schwefelsäure hinreichen, um eine grosse Menge Weingeist in Aether und Wasser zu zerlegen, welche fortwährend gemeinschaftlich übergehen. Werden 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser erhitzt, so besteht das Destillat, wenn Alkohol in die erhitzte Masse getröpfelt wird, anfangs blos aus wässrigtem Weingeist; es besitzt dann ein spez. Gewicht von 0,926; dasselbe steigt hierauf auf 0,885; das spez. Gewicht wird aber erst constant 0,798, wenn der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert hat; aber dann erscheint Aether und Wasser. Wird zu einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist Wasser im Ueberschuss hinzugesetzt, so lässt sich der Weingeist vollständig abdestilliren. Hieraus ergiebt sich also, dass durch einen Ueberschuss von Weingeist aus einer wässrigen Schwefelsäure ein Theil Wasser, und durch einen Ueberschuss von Wasser aus einer weingeistigen Mischung von der Schwefelsäure der Weingeist getrennt werden kann. Wird zu concentrirter Schwefelsäure wasserfreier Weingeist im Ueberschuss gesetzt, so destillirt zuerst reiner Weingeist über; ist die Temperatur auf 126 ° gestiegen, so zeigen sich Spuren von Aether; aber vollständig erfolgt die Aetherbildung erst bei 140 °.

Werden 3 — 6 Theile Schwefelsäurehydrat mit 1 Theil Weingeist erhitzt, so findet, wenn die aus wenig Aetherschwefelsäure

und viel Schwefelsäure bestehende Flüssigkeit eine Temperatur von 170° angenommen hat, noch die Bildung von Aether statt, steigt dieselbe aber höher, so erfolgt eine vollständige Zersetzung des Weingeists. Es entwickelt sich ölbildendes Gas, schwefelsaures Weinöl; es scheidet sich Kohle ab, und ausserdem entwickelt sich eine grosse Menge schwefliger Säure und Kohlensäure.

1 At. Weingeist $C_4\, H_{12}\, O_2$

zerfällt in:

4 At. ölbildendes Gas (Weinöl) . $C_4\, H_8$

2 » Wasser $H_4\, O_2$

$C_4\, H_{12}\, O_2$.

Zugleich entsteht noch eine neue Säure, Althionsäure, von gleicher Zusammensetzung wie die Aetherschwefelsäure. (*Regnault.*)

b. Concentrirte Phosphorsäure bildet mit dem Weingeist gleichfalls Aetherphosphorsäure, und bei der Destillation wird Aether gewonnen.

c. Auch die Arseniksäure bildet, mit Weingeist destillirt, Aether. Ob eine Aetherarseniksäure existirt, ist nicht bekannt, aber sehr wahrscheinlich.

d. Organische Säuren, wie Essigsäure, Kleesäure, Ameisensäure, ferner Weinsäure, Traubensäure etc., zersetzen den Weingeist; sie veranlassen ebenfalls die Bildung von Aether, mit dem sie sich chemisch zu zusammengesetzten Aetherarten verbinden. Diese Zersetzung geht besonders leicht von Statten, wenn zugleich Schwefelsäurehydrat mit einwirkt.

e. Starke Wasserstoffsäuren, wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure etc., bilden, mit Weingeist destillirt, Chlor-, Bromäthyl etc. und verdünnte Säuren.

1 At. Weingeist $C_4\, H_{12}\, O_2$

1 » Chlorwasserstoffsäure . $H_2\ Chl_2$

$C_4\, H_{14}\, O_2\, Chl_2$

bilden:

1 At. Chloräthyl $C_4\, H_{10}\ Chl_2$

2 » Wasser $H_4\, O_2$

$C_4\, H_{14}\, O_2\, Chl_2$.

f. Aehnlich den Wasserstoffsäuren verhalten sich verschiedene Chlormetalle, wie: Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn. Bei der Destillation wird Chloräthyl gewonnen, während die Oxyde der Metalle zurückbleiben.

1 At. Weingeist . . $C_4\, H_{12}\, O_2$

1 » Chlormetall . . Chl_2

$C_4\, H_{12}\, O_2\, Chl_2$

bilden:	1 At. Chloräthyl . .	$C_4\,H_{10}$	Chl_2
	1 » Metalloxyd . .	O	
	1 » Wasser . . .	H_2 O	
		$C_4\,H_{12}\,O_2\,Chl_2$.	

g. Fluorborongas zersetzt den Weingeist in Aether und Wasser, und das letztere bildet mit dem Fluorboron Fluorboronwasserstoffsäure und Boraxsäure.

	1 At. Weingeist .	$C_4\,H_{12}\,O_2$
zerfällt in:		
	1 At. Aether . . .	$C_4\,H_{12}$ O
	1 » Wasser . .	H_2 O
		$C_4\,H_{12}\,O_2$.

13) Kali- und Natronhydrat werden von Alkohol vollständig gelöst. Im Anfang ist die Auflösung farblos; nach einiger Zeit nimmt sie aber, besonders bei Zutritt der Luft, eine dunkle Farbe an, und es bildet sich eine braune, harzähnliche Substanz — Aldehydharz. Ausserdem entsteht bei Zutritt der Luft neben Essigsäure auch Ameisensäure (S. 19).

14) Kalium und Natrium zersetzen den Weingeist unter Bildung von Aether akali und Entwicklung von Wasserstoffgas.

	1 At. Weingeist . .	$C_4\,H_{12}\,O_2$
	1 » Kalium . . .	K
		$C_4\,H_{12}\,O_2$ K
bilden:		
	1 At. { Aether . . .	$C_4\,H_{10}$ O
	1 » { Kali	O K
	1 » Wasserstoffgas.	H_2
		$C_4\,H_{12}\,O_2$ K.

Verbindungen des Weingeists.

Der Weingeist besitzt keine bedeutende chemische Verwandtschaft, und kann dessbalb auch nur wenige chemische Verbindungen bilden. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist bereits schon erwähnt worden. Das Wasser lässt sich jedoch dem Weingeist nicht allein durch das Chlorcalcium und den gebrannten Kalk entziehen, sondern auch durch Salze, welche ihr Krystallwasser verloren haben. Verwittertes und wasserfreies schwefelsaures Natron, schwach gebrannter Gyps nehmen aus dem wasserhaltigen Alkohol ihr Krystallwasser auf. Der Weingeist ist dagegen ein Auflösungsmittel für sehr viele Substanzen. Von den einfachen Stoffen löst er den Schwefel und Phosphor auf. Wird Schwefel mit Weingeist

gekocht, so setzen sich aus der heissen Lösung beim Erkalten kleine Krystalle von Schwefel ab. 1 Theil Phosphor löst sich in 320 Theilen kaltem und in 240 Theilen kochendem Weingeist; aus der kochenden Lösung scheidet sich beim Erkalten $^1/_4$ Phosphor wieder aus. Baryt-, Strontian- und Kalkhydrat werden vom Weingeist nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit der Blausäure. In der Kälte löst er viele schwache organische Säuren auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden; so namentlich die Benzoesäure, die Fettsäure etc. Er löst viele Salze, sowohl organische als unorganische, auf, so das Schwefelkalium, Schwefelnatrium, ferner mehrere Chlor- und Brommetalle; hingegen keine doppelte Schwefelverbindung (Schwefelsalz); überhaupt vermag der Weingeist keine Salze mit unorganischen Sauerstoffsäuren aufzulösen, welche Krystallwasser haben und dasselbe leicht verlieren; überhaupt sind die meisten unorganischen Salze, welche eine Sauerstoffsäure enthalten, unlöslich, so wie er kein Salz zu lösen vermag, welches nicht in Wasser löslich ist. Die organischen Säuren scheinen alle in Weingeist löslich zu sein, und um so löslicher, je weniger Sauerstoff sie enthalten; er ist ferner ein Auflösungsmittel für fette Oele, Harze, für den Rohr- und Traubenzucker, für sämmtliche organische Salzbasen, für mehrere Stickstoff-haltige, indifferente, organische Verbindungen etc. Auch absorbirt er auf ähnliche Weise, wie das Wasser, die Gase, so das Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, Cyangas, Stickoxydulgas, Kohlenoxydgas, ölerzeugendes Gas, und besonders reichlich das Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas etc. (Eine vollständige Zusammenstellung der Stoffe, welche der Weingeist zu lösen vermag, findet sich in *L. Gmelin's* Handbuch der Chemie. II. 293–302.)

Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung des Weingeists.

Die Zersetzungen, welche der Weingeist erleidet, wenn er mit Säuren, mit Fluorborongas, mit Kalium etc. behandelt wird, zeigen zur Genüge, dass der Weingeist als eine Verbindung von Aether und Wasser betrachtet werden kann. Wird Schwefelsäure mit Weingeist behandelt, so entsteht Aetherschwefelsäure und veränderte Schwefelsäure, und durch Zersetzung des Weingeists mit Kalium wird Aetherkali, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, gebildet. Fluorborongas zerlegt der Weingeist wie das Wasser; es entsteht Fluorboronwasserstoffsäure und Boraxsäure, unter Abscheidung von Aether. So oft Aether bei seiner Abscheidung mit Wasser zusammenkommt, wird Weingeist gebildet.

	1 At. Aether . .	$C_4 H_{10} O$
+	1 » Wasser . .	$H_2 O$
=	1 » Weingeist .	$C_4 H_{12} O_2$.

1 At. Weingeist

1 At. Aether — 1 At. Wasser

1 » Kali — {1 At. Sauerstoff 1 At. Wasserstoff / 1 » Kalium.}

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass der Weingeist nicht ein Hydrat von Aether sei. Er ist es ganz sicher mit demselben Recht, wie das Kalihydrat ein Hydrat des Kalis. Die Art und Weise, wie die Atome in einer chemischen Verbindung vereinigt sind, lässt sich nur aus den Zersetzungserscheinungen beurtheilen, welche die chemische Verbindung erleidet, wenn sie mit gewissen Reagentien zusammengebracht wird. Ebenso besitzt der Aether basische Eigenschaften, denn er giebt mit den freien Säuren mehr oder weniger neutrale Verbindungen.

Der Aether ist ein Hydrat.

Obgleich der Aether bis jetzt noch nicht betrachtet worden ist, so lässt sich doch jetzt schon die Frage aufwerfen: Ist der Aether ebenfalls ein Hydrat, oder ist derselbe als ein Oxyd von Kohlenwasserstoff zu betrachten? Wenn die Chemiker die Frage, ob der Weingeist ein Hydrat von Aether sei, grösstentheils mit Ja beantworten, so sind sie in Beziehung auf die Zusammensetzung des Aethers nicht gleicher Ansicht. Sehr viele betrachten den Aether für das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, und die meisten, welche diese Ansicht vertheidigen, nehmen das ölbildende Gas für das gemeinschaftliche Radical des Aethers und des Weingeists.

	1 At. ölbildendes Gas .	$C_4 H_8$
+	1 » Wasser	$H_2 O$
=	1 » Aether	$C_4 H_{10} O$.

	1 At. ölbildendes Gas .	$C_4 H_8$
+	2 » Wasser	$H_4 O_2$
=	1 » Weingeist . . .	$C_4 H_{12} O_2$.

Dumas und *Boullay* (Pogg. Ann. XII. 461) haben zuerst diese Ansicht allgemein ausgesprochen, und dieselbe auf alle Verbindungen, welche der Aether bilden kann, ausgedehnt.

Die Ansicht wird durch Folgendes unterstützt:

a. Es lassen sich 2 Klassen von Salzbasen aufstellen — Sauerstoffbasen und Wasserstoffbasen. Die Salzbasen, welche Sauerstoff

enthalten, zeichnen sich dadurch aus, dass sie, mit wässrigen Sauerstoffsäuren zusammengebracht, wasserfreie Salze bilden können, dagegen mit Wasserstoffsäuren vereinigt sich sogleich in Wasser und Haloidsalze zerlegen. Die Wasserstoffbasen hingegen bilden mit den wässrigen Sauerstoffsäuren immer Salze, welche noch 1 At. Wasser enthalten; nur wenn die Säure wasserfrei auf die wasserfreie Basis einwirkt, kann eine Vereinigung beider erfolgen; dagegen geben die Wasserstoffsäuren wasserfreie Verbindungen. Zu den Wasserstoffbasen gehört das Ammoniak und das ölbildende Gas, und beide Körper zeigen in ihren Verbindungen genau die angegebenen Verhältnisse.

1 At. Ammoniak

1 » Essigsäure } = 1 At. essigsaures Ammoniak.

1 » Wasser

1 At. ölbildendes Gas . .

1 » Essigsäure } = 1 At. essigsaurer Aether.

1 » Wasser

Ferner:

1 At. Ammoniak

1 » Chlorwasserstoffsäure } = 1 At. chlorwasserstoffs. Ammoniak.

1 At. ölbildendes Gas . .

1 » Chlorwasserstoffsäure } = 1 At. chlorwasserstoffs. Aether.

1 At. ölbildendes Gas . . .	$C_4 H_8$
+ 1 » Chlorwasserstoffsäure .	$H_2 Chl_2$
= 1 » chlorwasserstoffs. Aether	$C_4 H_{10} Chl_2$. (S. 395.)

Auf gleiche Weise wie das Ammoniak mit der wasserfreien Schwefelsäure sich verbinden kann, kann auch nach *Regnault's* Versuchen das ölbildende Gas mit der wasserfreien Schwefelsäure sich vereinigen (S. ölbildendes Gas); und wie das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak, wenn es einige Zeit mit Wasser behandelt wird, 1 At. Wasser aufnimmt, verhält sich auch das wasserfreie schwefelsaure ölbildende Gas.

b. Wenn also Weingeist mit den Sauerstoffsäuren behandelt wird, so verbinden sich dieselben mit dem ölbildenden Gase. 1 At. Wasser ist zum Bestehen der neuen Verbindung nöthig, das andere Atom Wasser wird ausgeschieden.

c. Wird sowohl Weingeist als Aether mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure destillirt, so wird ölbildendes Gas in grosser Menge erhalten. Die Schwefelsäure entzieht also dem Weingeist das Wasser vollständig, und das ölbildende Gas wird abgeschieden.

d. Das ölbildende Gas besitzt aber in der That basische Eigenschaften. Denn es verbindet sich, wie mit der Schwefelsäure auch, wie später gezeigt wird, unter Wärmeentwicklung mit Chlorgas zu einer ätherischen, neutralen Flüssigkeit. Die Verbindung besteht aus 1 At. ölbildendem Gas (C_4 H_8) und Chl_4. Ebenso verhält sich Brom und Iod.

			Sp. Gew.
e)	2 Maass	ölbildendes Gas .	1,96078
	+ 1 »	Wassergas . . .	0,62010
	= 1 »	Aethergas . . .	2,58088.

Ebenso:

2 Maass	ölbildendes Gas .	1,96078
+ 2 »	Wassergas . . .	1,24020
= 2 »	Weingeistgas . .	3,20098.

$$1 \text{ Maass Weingeistgas} = \frac{3,20098}{2} = 1,600\ldots$$

Hieraus nun lässt sich folgende Reihe von Verbindungen aufstellen:

C_4 H_8 Oelbildendes Gas.
C_4 H_8 + aq. . . . Aether.
C_4 H_8 + 2 aq. . . . Weingeist.
C_4 H_8 + $\overline{X}$ + aq. . Sauerstoffsauere Aetherarten.
C_4 H_8 + R_2 H_2 . . Wasserstoffsaure Aetherarten.

u. s. w.

Gegen diese Ansicht lässt sich aber einwenden:

a. Ammoniak bildet mit Wasser keine Hydrate, welche mit dem Weingeist und Aether verglichen werden könnten; es werden also Dinge mit einander verglichen, die gar nicht existiren; ja selbst nicht einmal hypothetisch lässt sich ein Hydrat des Ammoniaks annehmen, welches dem Aether oder dem Weingeist entspräche. Wird chlorwasserstoffsaures Ammoniak mit Kalkhydrat vermischt, so wird Ammoniak als Gas frei; wird die gleiche Operation mit dem Chlorwasserstoffäther vorgenommen, so wird nicht ölbildendes Gas, sondern es wird Weingeist abgeschieden.

b. Der Versuch von *Regnault*, nach welchem das ölbildende Gas mit wasserfreier Schwefelsäure eine Verbindung bildet, die, mit Wasser in Berührung gebracht, 1 At. Wasser aufnimmt, beweist direct gegen die aufgestellte Theorie. Diese Verbindung müsste nämlich, im Falle dieselbe der Theorie entspräche, bei ihrer Zersetzung mit Alkalien Weingeist liefern; diess ist aber nicht der Fall, wie ich mich durch directe Versuche überzeugt habe.

c. Das ölbildende Gas ist ein Zersetzungsprodukt des Weingeists, und nicht als solches in demselben enthalten; denn es entsteht nur, wenn der Weingeist mit einer überwiegenden Menge Schwefelsäure erhitzt wird; zugleich entwickelt sich schweflige Säure, es wird Kohle abgeschieden etc. Das ölbildende Gas entsteht auf ähnliche Weise, wie die Essigsäure bei der Destillation des Holzes; und es könnte daher mit gleichem Rechte angenommen werden, das Holz bestehe aus Essigsäure, brennbaren Gasen, Kohle etc.

d. Nach Versuchen, die später erwähnt werden, ist die Verbindung, welche entsteht, wenn ölbildendes Gas mit Chlor in Berührung gebracht wird, nicht aus beiden Stoffen zusammengesetzt, sondern aus $C_4 H_6 Chl_2 + Chl_2 H_2$. Denn wird sie mit Kali zusammengebracht, so zerfällt sie in $C_4 H_6 Chl_2$ und in Chlorkalium und Wasser. Jedoch auch zugegeben, die Verbindung bestehe aus ölbildendem Gase und Chlor und zerfalle erst bei der Einwirkung von Kali in $C_4 H_6 Chl_2 + Chl_2 H_2$, so würde hieraus nicht eine Analogie zwischen ölbildendem Gase und Ammoniak gefolgert werden können, da sich, wie bekannt, das Ammoniak mit Chlor nicht verbinden kann.

e. Kalium zersetzt den Weingeist unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und bildet Aetherkali. Dasselbe wirkt aber nicht auf den Aether; wäre derselbe gleichfalls ein Hydrat, so würde der Aether ohne Zweifel in Kohlenwasserstoff und Wasserstoff zerlegt. Zwar könnte eingewandt werden, das Kalium zersetze nur 1 At. Wasser, wenn es auf den Weingeist einwirkt, weil das Kali ohne 1 At. Wasser nicht bestehen könne. Wird aber

f. die dem Aether entsprechende Chlorverbindung, der Chlorwasserstoffäther, mit Kalium behandelt, so bildet sich, ohne Entwicklung von Wasserstoffgas, Chlorkalium und eine aus Kalium und $C_4 H_{10}$ bestehende Verbindung. Diese Verbindung müsste aber nach der *Dumas*'schen Hypothese aus $C_4 H_8 + Chl_2 H_2$ bestehen, und aus dieser Formel ergiebt sich, dass bei der Einwirkung des Kaliums Wasserstoffgas frei werden müsste.

g. Wollte man aber auch statt ölbildendes Gas einen andern Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung, z. B. das bei der Zersetzung des Weingeists durch Schwefelsäure sich bildende Weinöl, in dem Aether etc. annehmen, so würde die Theorie doch nicht im Geringsten wahrscheinlicher. Die Einwendungen, die gemacht worden sind, berühren im Grunde gar nicht das ölbildende Gas, sondern überhaupt die Frage, ob der Aether ein Oxyd oder ein Hydrat sei, und haben die Absicht, die Nichtigkeit

der letztern Ansicht zu beweisen; sie lassen sich daher auf jeden beliebigen Kohlenwasserstoff anwenden.

h. Dass durch Addiren des spezifischen Gewichts des ölbildenden Gases und des Wassergases das spezifische Gewicht des Aethergases erhalten wird, ist natürlich, weil gerade mathematisch genommen $C_4 H_{10} O = C_4 H_8 + H_2 O = C_4 H_{10} + O = C_3 H_{10} + CO$ u. s. w.

Der Aether ist ein Oxyd.

Die Ansicht, der Aether sei das Oxyd eines Radicals $C_4 H_{10}$, hat *Berzelius* zuerst bestimmt ausgesprochen; sie wird von *Liebig* besonders vertheidigt und durch folgende Erfahrungen unterstützt:

1) Der Aether verhält sich in seinen Verbindungen und Zersetzungen ganz wie eine unorganische Basis, wie z. B. das Natron oder das Kali. Das Radical des Aethers, $C_4 H_{10}$ = Aethyl, verhält sich zum Kalium wie das Cyan zum Chlor. Kalium wird in vollkommen wasserfreiem Aether nicht oxydirt, weil das Kali in Aether unlöslich ist. Wirkt jedoch das Kalium sehr rasch im Ueberschuss auf den Weingeist ein, so wird neben Aetherkali auch etwas Aethyl erhalten.

2) Für die Existenz des Aethyls spricht das Verhalten des Kaliums zu dem Chlorwasserstoffäther, eine dem Chlornatrium oder Chlormagnium entsprechende Verbindung. Wird Chlormagnium mit Kalium behandelt, so entsteht Chlorkalium und Magniumkalium; wird diess letztere mit Wasser behandelt, so entsteht Kali; es entwickelt sich Wasserstoffgas und Magnium bleibt zurück.

Bei der Behandlung des sogenannten Chlorwasserstoffäthers mit Kalium entsteht Chlorkalium und Aethylkalium; ausser diesen Verbindungen entsteht keine Spur irgend einer andern Substanz, und durch Behandlung des Aethylkalium mit Wasser entsteht Kali und Aethyl, während Wasserstoffgas entweicht. Der genannte Aether ist daher $C_4 H_{10} + Chl_2$. Bei der Zersetzung durch Kalium entsteht

$$Chl_2 + K$$
$$\text{und } (C_4 H_{10}) + K.$$

3) Ebenso wie das Kali mit Wasser ein Hydrat bildet, bildet der Aether in Verbindung mit Wasser den Weingeist. Kalihydrat wird jedesmal erhalten, so oft Kali, wenn es aus Verbindungen abgeschieden wird, mit Wasser in Berührung kommt. Ganz gleich verhält sich der Aether, es wird jedesmal Weingeist gebildet.

4) Wird schwefelsaures Kali durch Baryt gefällt, so entsteht schwefelsaurer Baryt und Kalihydrat. Ganz gleich verhalten sich die Salze des Aethers; werden sie mit wässrigem Kali zerlegt, so bildet sich Weingeist (Aetherhydrat) und ein Kalisalz.

5) Aethyl und Kalium, und Aether und Kali geben 2 Reihen von Verbindungen, welche, wenn die physikalischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden, in allen Beziehungen mit einander übereinkommen.

Kalium	= *Aethyl* ($C_4 H_{10}$).
Kalium + O = Kali.	Aethyl + O = Aether.
» + Chl_2 = Chlorkalium.	» + Chl_2 = Chloräthyl.
» + Br_2 = Bromkalium.	» + Br_2 = Bromäthyl.
» + Iod_2 = Iodkalium.	» + Iod_2 = Iodäthyl.
» + Sel = Selenkalium.	» + Sel = Selenäthyl.

u. s. w.

Kali (K + O)	= *Aether* ($C_4 H_{10}$ + O).
1 Kali + 1 At. Schwefelsäure.	1 Aether + 1 At. Schwefelsäure (nicht bekannt).
1 » + 2 » »	1 » + 2 At. Schwefelsäure (Aetherschwefelsäure).
1 » + 1 » Kleesäure.	1 » + 1 At. Kleesäure.
1 » + 2 » »	1 » + 2 » »
1 » + 1 » Weinsäure.	1 » + 1 » Weinsäure.
1 » + 2 » »	1 » + 2 » »
1 » + 1 » Essigsäure.	1 » + 1 » Essigsäure.
1 » + 1 » Benzoesäure.	1 » + 1 » Benzoesäure.

u. s. w.

Ferner:

1 At. Kali + 1 At. Wasser = 1 At. Aether + 1 At. Wasser.

In der That bietet weder Weingeist noch der Aether eine Erscheinung dar, welche nicht nach der mitgetheilten Theorie consequent erklärt werden könnte. Gegen dieselbe lässt sich jedoch einwenden:

a. Das Aethyl hat für die Oxydtheorie keine grössere Bedeutung als das ölbildende Gas für die Hydrattheorie. Ebenso gut wie angenommen wird, das Chlor entziehe dem Chloräthyl das Chlor unter Abscheidung von Aethyl, kann auch angenommen werden, die Schwefelsäure entziehe dem Weingeist und dem Aether das Wasser unter Abscheidung von ölbildendem Gase. Es findet aber zwischen diesen beiden Zersetzungen der ungemein grosse Unterschied statt, dass im erstern Falle ausser Chlorkalium und Aethylkalium keine Produkte gebildet werden, im letztern aber entwickelt sich, wie jeder weiss, welcher die Zersetzung einmal vorgenommen hat, momentan mit dem Freiwerden des ölbildenden Gases schweflige Säure etc., was deutlich zeigt, dass eine wechselseitige Zersetzung eintritt.

b. Der Aether verbindet sich nicht direct mit den Sauerstoffsäuren; auch bildet er z. B. mit der Chlorwasserstoffsäure nicht Chloräthyl und Wasser; ebenso wenig entsteht, wenn er mit Chlormetallen, wie z. B. mit anderthalb Chloreisen, zusammengebracht wird, Chloräthyl und Eisenoxyd. Aber auch diese Einwendungen haben kein Gewicht; es wird Niemand behaupten, Schwefelwasserstoffsäure bestehe nicht aus Schwefel und Wasserstoff, weil die Stoffe direct nicht mit einander in Verbindung treten. Auch sind, so viel mir bekannt, directe Versuche angestellt worden über die Einwirkung der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure auf wasserfreien Aether, nach welchen es sogar sehr wahrscheinlich ist, dass wirklich Chloräthyl und Wasser gebildet werde.

Der Weingeist ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem ternären Radical.

Diese Ansicht ist von *Zeise* bei Gelegenheit des Mercaptans geäussert worden. Nach derselben würde der Weingeist aus

$$(C_4 H_{10} O_2) + H_2$$

bestehen. Bei der Aetherbildung würde H_2 mit O vom Radical zusammentreten und dadurch $C_4 H_{10} O$ gebildet werden; demnach würde der Aether eine ternäre organische Verbindung darstellen. Die Verbindungen des Aethers mit den Sauerstoffsäuren würden den Amidverbindungen entsprechen. Z. B.:

$$\text{Kleeäther} \;.\; C_2 O_3 + C_4 H_{10} O_2 + H_2 - O H_2 = C_6 H_{10} O_4$$

$$\text{oder} \; C_2 O_2 + C_4 H_{10} O_2 = C_6 H_{10} O_4.$$

Die Bildung:

1 At. Weingeist		$C_4 H_{10} O_2 + H_2$
1 » Kleesäure		$C_2 O_2 + O$
1 » Kleeäther + 1 At. Wasser		$C_6 H_{10} O_4 + O H_2$.

Auch diese Theorie erklärt alle Zersetzungen und Verbindungen des Weingeists und des Aethers auf eine consequentere Weise, als die Hydrattheorie. Werden jedoch sämmtliche Ansichten einer unparteiischen Prüfung unterworfen, und wird bei derselben von dem Grundsatz ausgegangen, in der organischen Chemie dieselben Gesetze in Anwendung zu bringen, welche sich aus dem Studium der unorganischen Chemie ergeben haben, so kann nicht geläugnet werden, dass die Ansicht, nach welcher der Aether ein Oxyd, jeder andern vorzuziehen ist. (M. vergl. Aethal, S. 171, 177.) Bei der Beschreibung des Aethers und seiner Verbindungen ist daher auch diese Ansicht zu Grunde gelegt.

A e t h y l.

$C_4\ H_{10}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 29,54. $O = 100$. 368,146.

100 Theile C 83,20. H 16,80.

8 Maass	Kohlengas	. . .	3,3712
+ 10 „	Wasserstoffgas	.	0,6880
= 2 „	Aethylgas	. . .	4,0592.

$$1 \text{ Maass Aethylgas} = \frac{4{,}0592}{2} = 2{,}0296.$$

Berzelius hat das spez. Gewicht des Aethylgases hypothetisch bestimmt. (Pogg. Ann. XXXXII. 436.)

Darstellung. Chloräthyl (s. unten) wird mit dem 3—4fachen Gewichte wasserfreien Aethers vermischt und durch Kalium zersetzt. Die Einwirkung beginnt sogleich unter Wärme-Entwicklung. Von Zeit zu Zeit muss durch einen Glasstab das sich gebildete Chlorkalium von dem noch vorhandenen Kalium entfernt werden. Die Zersetzung des Chloräthyls geschieht ohne die geringste Gas-Entwicklung, und der Zusatz von Aether findet allein nur in der Absicht statt, um die Einwirkung zu mässigen und das Chlorkalium zu vertheilen. Ist die Zersetzung beendigt, so wird der vorhandene Aether abdestillirt. Es bleibt ein trockner Rückstand von gelblichweisser Farbe. Dieser ist ein Gemenge von Chlorkalium und Aethylkalium. Er wird mit Wasser zusammengebracht. Das Chlorkalium löst sich auf, während das Aethylkalium unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Kali und Aethyl zerfällt.

Eigenschaften. Das Aethyl ist eine leichte Flüssigkeit, welche auf dem Papier Fettflecken hervorbringt, welche aber beim Erwärmen verschwinden. Es besitzt einen sehr schwachen Geschmack und einen Seifen-artigen Geruch. Es ist flüchtig.

Verbindungen. Mit Kalium. Das Aethylkalium entsteht auf die angegebene Weise bei der Zersetzung des Chloräthyls. Es ist fest; wird es auf die Haut gebracht, so bemerkt man einen brennenden Schmerz. In höherer Temperatur wird es zersetzt, es entwickeln sich brennbare Gase, und es bleibt ein kohliger Rückstand, der bei Zutritt von Luft augenblicklich verbrennt.

Verbindung des Aethyls mit Sauerstoff.

A e t h e r.

Aethyloxyd. Schwefeläther. Aether sulphuricus. Naphta vitrioli.

Wasserfrei $C_4\ H_{10} + O$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 37,54. $O = 100$. 468,146.

100 Theile C 65,32. H 13,31. O 21,37.

	1 At. Aethyl	$C_4\,H_{10}$
+	1 » Sauerstoff . . .	O
=	1 » Aether	$C_4\,H_{10}\,O$.
	1 At. ölbildendes Gas .	$C_4\,H_8$
+	1 » Wasser	$H_2\,O$
=	1 » Aether	$C_4\,H_{10}\,O$.
	2 Maass Aethylgas . . .	4,0592
+	1 » Sauerstoffgas . .	1,1026
=	2 » Aethergas . . .	5,1618.

$$1 \text{ Maass Aethergas} = \frac{5{,}1618}{2} = 2{,}5809.$$

Der Aether wurde von *Dumas* und *Boullay* analysirt (Pogg. Annal. XII. 97). *Gay-Lussac* bestimmte das spezifische Gewicht des Aethergases, und *Berzelius* zeigte, dass 1 Maass Aethergas aus 1 Maass Aethylgas und ½ Maass Sauerstoffgas zusammengesetzt sei (Pogg. Ann. XXXXII. 436). Das Aethylgas verhält sich also zum Sauerstoff wie Wasserstoffgas.

Vorkommen. Der Aether findet sich frei nicht in der Natur.

Bildung. Allein nur durch Zersetzung des Weingeists mittelst Säuren entsteht Aether.

Darstellung. Geiger hat zur Darstellung des Aethers folgende Vorschrift gegeben: (Die Idee, auf welche sich dieselbe stützt, ist jedoch von *Boullay*, und von dem letztern schon früher ausgeführt worden.) 9 Theile Schwefelsäurehydrat und 5 Theile Weingeist von 0,83 spez. Gewicht werden vorsichtig mit einander gemischt. Diess gelingt am besten, wenn die Schwefelsäure in einen Kessel von Gusseisen gebracht, und der Weingeist vorsichtig so auf die Säure gegossen wird, dass 2 Schichten entstehen, welche dann schnell mit einem hölzernen Stabe umgerührt werden. Die Erhitzung, welche dabei stattfindet, ist unbedeutend, wenn die Mischung rasch bewerkstelligt wird. Die Flüssigkeit wird in eine geräumige tubulirte Retorte gebracht, welche mit einem Kühlapparat in Verbindung gesetzt ist. Durch den Tubulus der Retorte geht eine im rechten Winkel gebogene Glasröhre, welche an dem Ende, welches in der Retorte steht, zu einer Spitze ausgegangen ist und in die Flüssigkeit mündet. Der ausserhalb der Retorte befindliche horizontale Schenkel geht in eine Flasche, welche unten eine Oeffnung hat und mit Weingeist gefüllt ist. In der Oeffnung der Flasche wird ein Messinghahn angebracht und mit diesem die horizontale Röhre luftdicht verbunden. Die Mischung wird hierauf in der Retorte bis zum Kochen erhitzt, und in die stark kochende

Flüssigkeit lässt man fortwährend durch Regulirung des Hahns den Weingeist in dem Verhältniss nachfliessen, dass das Niveau sich stets gleich bleibt. Der Weingeist, welcher das Hydrat des Aethers ist, zerfällt in Aether und Wasser, und beide Substanzen destilliren gemeinschaftlich über. Da die Erfahrung gezeigt, dass die Aetherbildung am vollständigsten und besten erfolgt, wenn der Siedpunkt stets auf 140—150° steht, bei niedriger Temperatur Weingeist, und bei höherer schweflige Säure, Kohlensäure etc. gebildet werden, so ist es vortheilhaft, in den Tubulus der Retorte noch einen Thermometer anzubringen, und das Zufliessen des Weingeists in dem Verhältniss zu reguliren, dass fortwährend der Siedpunkt auf 140° bleibt. Da der Aether sehr flüchtig ist, so muss die Retorte luftdicht mit dem Kühlapparat in Verbindung gesetzt sein, und der letztere durch zweckmässige Vorrichtung stets kalt gehalten werden. Der übergegangene Aether muss hierauf vom Wasser und vom unzersetzt übergegangenen Weingeist, so wie von dem schwefelsauren Weinöl befreit werden, welches sich besonders in dem Falle bildet, wenn der Siedpunkt der Flüssigkeit zu hoch steigt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, aus einer wässrigen schweren, und aus einer Aether-haltigen leichten. Die letztere wird durch einen Scheidetrichter von der erstern getrennt und, mit Kalkmilch gemischt, im Wasserbade bei mässiger Wärme destillirt. Das erhaltene Destillat wird mit Wasser geschüttelt, um den noch vorhandenen Weingeist hinwegzunehmen, und abermals destillirt. Zuletzt wird der Aether über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk entwässert.

Da der Weingeist aus 1 At. Aether und 1 At. Wasser besteht, so müssen 100 Theile wasserfreier Weingeist 72—74 Theile Aether liefern, wenn die Zersetzung vollständig von Statten geht. Im Durchschnitt werden von 16 Theilen Weingeist von 90 p. c. 9—10 Theile reiner Aether gewonnen.

Dass Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorboron und Fluorsilicium aus dem Weingeist den Aether frei machen, ist bereits bei demselben erwähnt worden.

Theorie der Aetherbildung.

Da 1 At. Weingeist und 1 At. Wasser gleich 1 At. Aether, und der Weingeist ein wirkliches Hydrat vom Aether ist, so muss also bei der Aetherbildung der Weingeist in Aether und Wasser zerfallen. Wird Fluorborongas in Weingeist geleitet, so wird das Hydratwasser zerlegt und Aether abgeschieden. Da nun die Schwefelsäure sich durch eine grosse Verwandtschaft zum Wasser auszeichnet, so könnte angenommen werden, dass auf gleiche

Weise, wie das Fluorboron das Wasser zerlegt, durch die Schwefelsäure das Wasser dem Weingeist entzogen, und dadurch der Aether in Freiheit gesetzt werde. Da aber neben dem Aether auch Wasser übergeht, und zwar bei einem Siedpunkt von 140 ° in demselben Verhältnisse, in dem diese Stoffe im Weingeist enthalten, so ergiebt sich von selbst, dass die Schwefelsäure nicht durch ihre Verwandtschaft zum Wasser die Bildung von Aether bewirken kann. Auch hat sich aus den oben angegebenen Untersuchungen von *Mitscherlich* herausgestellt, dass eine mit 50 % Wasser verdünnte Schwefelsäure noch den Weingeist in Aether und Wasser zerlegt. Aus den *Mitscherlich*'schen Untersuchungen geht ferner hervor, dass, wenn die Schwefelsäure in dem Verhältniss mit Wasser und Weingeist vermischt ist, dass der Siedpunkt 140° beträgt, sie fortwährend den Weingeist in Aether und Wasser zersetzt, wenn derselbe in dem Verhältniss der Mischung zufliesst, als Aether und Wasser überdestilliren. Nun aber besitzt der Aether die Eigenschaft in allen Fällen, wenn er aus einer Verbindung frei wird und mit Wasser in Berührung kommt, sich wieder mit demselben zu Weingeist zu verbinden.

Eine Theorie über die Aetherbildung wird demnach genügen, wenn sie folgende Fragen zu beantworten im Stande ist:

1) Wie bewirkt die Schwefelsäure die Zersetzung des Weingeists in Aether und Wasser, und warum verbinden sich beide Stoffe nicht sogleich wieder zu Weingeist?
2) Wie erklärt sich die fortwährende Wirkung der Säure?

Wie bewirkt die Schwefelsäure die Zersetzung des Weingeists in Aether und Wasser?

Dass bei der Vermischung des Weingeists mit der Schwefelsäure Aetherschwefelsäure und verdünnte Schwefelsäure entsteht, ist bereits oben angegeben worden. Aus den Versuchen von *Magnus* (S. 393) hat sich ergeben, dass in der Kälte genau die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure verwandelt wird, dass mit der Erwärmung deren Quantität zunimmt, dass aber vollständig die Schwefelsäure nie in Aetherschwefelsäure verwandelt werden kann. Dieses Verhalten erklärt sich sehr einfach aus der Thatsache, dass eine bis zu einem bestimmten Grade mit Wasser verdünnte Schwefelsäure nicht mehr zersetzend auf den Weingeist einwirkt. Nun aber zerlegt sich die Aetherschwefelsäure in höherer Temperatur. Die Produkte, welche entstehen, sind verschieden nach der Temperatur, bei welcher die Zerlegung stattfindet, und nach der Quantität des Wassers, welche mit der Aetherschwefelsäure vereinigt ist. Wasserfrei besteht die Aetherschwefelsäure aus 1 At. Aether

und 2 At. wasserfreier Schwefelsäure; so findet sie sich, wie später angegeben wird, in mehreren Salzen. Wird sie in hoher Temperatur zerlegt, so müssen Aether und wasserfreie Schwefelsäure entstehen, diese zersetzt aber augenblicklich den erstern, es entwickelt sich ölbildendes Gas, Weinöl etc. Aehnliche Erscheinungen werden auch eintreten, wenn die Aetherschwefelsäure Wasser enthält, aber nicht soviel als nöthig ist, um die in der Aetherschwefelsäure vorkommende Menge Schwefelsäure wenigstens in Hydrat zu verwandeln. Ist hingegen die Quantität des vorhandenen Wassers hinreichend, um mit der Schwefelsäure ein Hydrat zu bilden, so wird bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure Aether frei werden, während Schwefelsäurehydrat zurückbleibt. In diesem Falle wird also Aether allein überdestilliren, frei von Wasser. Wird aber die Aetherschwefelsäure mit einer viel grössern Menge Wasser verdünnt, als nöthig ist, um die vorhandene Menge von Schwefelsäure in Hydrat zu verwandeln, so wird bei der Destillation blos Weingeist übergehen; denn es ist bekannt, dass Aetherschwefelsäure durch Kochen mit Wasser vollständig in Weingeist und Schwefelsäure zerfällt. Die Erklärung ist leicht zu geben: bei einer so grossen Menge Wasser findet nicht allein die Schwefelsäure Wasser vor, um Hydrat zu bilden, sondern auch der freigewordene Aether kommt mit demselben im Momente seiner Abscheidung in Berührung, wodurch Weingeist gebildet wird. Wird aber der Fall gedacht, bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure nehme im ersten Moment die freigewordene Schwefelsäure in der Umgebung der Zersetzung das vorhandene Wasser auf, so wird der Aether im Augenblick seiner Abscheidung kein Wasser vorfinden, kommt er dann auch später mit einer Atmosphäre von Wasserdampf in Berührung, oder durchstreicht er eine erhitzte wässrige Flüssigkeit, so wird er sich wohl mit den Wasserdämpfen vermischen, aber sich nicht mehr mit denselben verbinden können, und bei der Verdichtung wird Wasser und Aether erhalten werden.

Dieselben Erscheinungen werden eintreten, wenn der Aetherschwefelsäure statt Wasser wässrige Schwefelsäure zugesetzt wird. Es ist bekannt, dass beim Sieden einer verdünnten Schwefelsäure fast nur Wasser überdestillirt, und dass der Siedpunkt einer verdünnten Schwefelsäure in dem Verhältniss steigt, als die Säure concentrirter wird. Nach *Dalton* siedet z. B. wasserfreie Schwefelsäure mit 70 % Wasser bei 117 °, mit 60 % bei 126 ° und mit 50 % bei 143 °. Wird nun eine Mischung von Aetherschwefelsäure und verdünnter Schwefelsäure destillirt, und fällt der Siedpunkt der letztern mit dem Zersetzungsmoment der erstern zusammen, so wird Weingeist entstehen, weil Aether- und Wasserdämpfe gleich-

zeitig frei werden, und die Menge des vorhandenen Wassers jedenfalls so gross ist, dass sowohl Schwefelsäure als Aether gleichzeitig sich mit demselben verbinden können. Liegt der Siedpunkt der verdünnten Schwefelsäure unter dem Zersetzungspunkt der Aetherschwefelsäure, so wird gleichfalls wässriger Weingeist entstehen, weil Aetherschwefelsäure durch Kochen mit reinem Wasser schon zerlegt wird. Liegt jedoch der Siedpunkt der verdünnten Schwefelsäure höher als der Zersetzungspunkt der Aetherschwefelsäure, und reicht die vorhandene Menge von Wasser nur hin, um die bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure freigewordene Schwefelsäure zu binden, so kann der Aether kein Wasser im Moment seiner Abscheidung mehr vorfinden, und hat daher nicht mehr das Vermögen, sich später mit demselben chemisch zu verbinden. Da aber jede Flüssigkeit auch unter ihrem Siedpunkte verdampft, und eine der gegebenen Temperatur entsprechende Menge von Gas bildet, so versteht es sich von selbst, dass aus der verdünnten Schwefelsäure Wasserdämpfe in die Höhe steigen, und daher Wasser und Aether gemeinschaftlich erhalten werden müssen. Aus den *Mitscherlich*'schen Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Zersetzung der Aetherschwefelsäure am vollständigsten bei 140° erfolgt. Eine verdünnte Schwefelsäure mit 50 % Wassergehalt siedet bei 143°. Wird also ein Gemenge von Aetherschwefelsäure und mit 50 % Wasser verdünnter Schwefelsäure, dessen Siedpunkt bei 140° liegt, erhitzt, so wird Aether und Wasser überdestilliren; in demselben Verhältnisse aber, als die Zersetzung der Aetherschwefelsäure vorschreitet, wird der Siedpunkt wegen fortwährender Entwicklung von Wasserdämpfen erhöht werden, und derselbe zuletzt so hoch steigen, dass durch die Schwefelsäure, deren Quantität sich relativ fortwährend vergrössert, eine vollständige Zersetzung des Aethers erfolgt. Wird zu einer Mischung von Aetherschwefelsäure und verdünnter Schwefelsäure, welche bei 140° siedet, Weingeist gesetzt, so wird der Siedpunkt niedriger liegen. Beim Erhitzen wird zuerst Weingeist, dann bei 124° Weingeist und Aether, und bei 140° Aether und Wasser frei werden. Aus dem Gesagten erklären sich die von *Mitscherlich* gemachten Beobachtungen vollständig.

Arseniksäure und Phosphorsäure geben, mit Weingeist erhitzt, ebenfalls Aether. Befindet sich neben der Aetherphosphorsäure noch verdünnte Phosphorsäure, so entweicht im Anfang Wasser. Die Temperatur, bei welcher sich die Aetherphosphorsäure zerlegt, liegt jedoch so hoch, dass bei der Zersetzung derselben Phosphorsäurehydrat zurückbleibt, welches kein Wasser mehr verliert.

Bei der Darstellung des Aethers werden 9 Theile Schwefelsäure mit 5 Theilen Weingeist gemischt. Nach der Mischung ist die Flüssigkeit ein Gemenge von Aetherschwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und Weingeist. Die Quantität von Wasser, welche die verdünnte Schwefelsäure enthält, kann, wenn Weingeist von 90 Prozent genommen wird, nicht ganz 50 % betragen. Welche Erscheinungen bei der Destillation eintreten müssen, bedarf nach dem bereits Mitgetheilten keiner weitern Auseinandersetzung.

Wie ist die fortdauernde Wirkung der Schwefelsäure zu erklären?

Wird zu einer Mischung von Aetherschwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und von Weingeist, welcher bei 140° siedet, fortwährend Alkohol genau in dem Verhältnisse gesetzt, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit sich beständig gleich bleibt, so destilliren fortwährend Aether und Wasser über, und eine kleine Menge Schwefelsäure ist hinreichend, um eine grosse Menge Weingeist in Aether und Wasser zu zersetzen. Da nun bei diesem Prozesse die Mischung eine Temperatur angenommen, bei welcher die Aetherschwefelsäure sich zerlegt, so entsteht die Frage: geht dennoch der Aetherbildung jedesmal die Bildung der Aetherschwefelsäure voran, oder erfolgt dieselbe bei der erwähnten Temperatur unabhängig von der Bildung der Aetherschwefelsäure?

Es scheint allerdings paradox, dass eine chemische Verbindung in demselben Momente entstehen soll, in dem sie sich zersetzt. Wenn aber berücksichtigt wird, dass jedenfalls an der Stelle, an welcher der Weingeist in die siedende Mischung gelangt, eine Temperaturerniedrigung eintreten muss, so lässt sich wohl annehmen, dass im ersten Momente Aetherschwefelsäure gebildet werde, dass aber die Temperatur augenblicklich wieder auf 140° steige, und die Zersetzung in Aether und Wasser erfolge. Geht die Bildung der Aetherschwefelsäure jedesmal der Bildung des Aethers voran, so erklärt sich hieraus, warum nur Säuren und nicht basische Stoffe bei der erwähnten Temperatur die Zerlegung veranlassen; es ist nämlich die basische Natur des Aethers, und desshalb die Verwandtschaft desselben zu der Säure, wodurch die Zersetzung bedingt wird. Die fast gleichzeitige Bildung und Zersetzung der Aetherschwefelsäure ist nicht merkwürdiger als die Bildung und Zersetzung der salpetrigen Säure bei der Darstellung der Schwefelsäure durch wechselseitige Einwirkung von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und Sauerstoffgas unter Mitwirkung von Wasserdämpfen. Auch hier fällt die Bildung und die Zersetzung der salpetrigen Säure, wenn man will, zusammen; obgleich es keinem Zweifel unterliegt, dass die Oxydation der schwefligen Säure immer nur

durch Desoxydation der salpetrigen erfolgt. *Mitscherlich* jedoch hält es für sehr wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure die Zersetzung des Weingeists in Aether und Wasser bei 140 ° auf gleiche Weise veranlasse, wie die Hefe die Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure und Weingeist. Lehrb. III. Aufl.

Eigenschaften des Aethers. Der reine Aether ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmem, starkem, eigenthümlichem Geruche. Er besitzt einen scharfen, brennenden, hintennach kühlenden Geschmack; zeigt weder saure noch basische Reaction, und besitzt ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen. Sein spez. Gewicht beträgt nach *Gay-Lussac* verglichen mit Wasser von grösster Dichtigkeit

bei + 35,66 ° = 0,69739.
» + 24,77 ° = 0,71192.
» + 20 ° = 0,7154.
» + 12,5 ° = 0,7237.

Nach *Dumas* und *Boullay* ist das spez. Gewicht bei + 20 ° = 0,713. Der Aether ist äusserst flüchtig und kocht bei 760 M. M. bei + 35,66 °; bei 745 M. M. liegt sein Siedpunkt bei + 34 ° nach *Dumas.* Er verdunstet sehr schnell, und kühlt sich durch die Verdunstung stark ab. Wird der Aether auf — 31 ° erkältet, so beginnt er in weissen, glänzenden Blättern zu krystallisiren, bei — 44 ° ist er vollkommen fest und stellt eine weisse, krystallinische Masse dar. Mit Alkohol lässt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Die Gemische zeigen den Geruch und Geschmack des Aethers, und die Gegenwart des Weingeists lässt sich nur durch das grössere spez. Gewicht und durch den höhern Kochpunkt finden. Werden 2 Theile Weingeist mit 1 Theil Aether vermischt, so werden die sogenannten *Hoffmann*'s-Tropfen erhalten. *Dalton* hat folgende Tabelle für die spezifischen Gewichte von Gemischen von Aether und Weingeist entworfen. Der Aether zeigte ein spez. Gewicht von 0,720 und der Weingeist von 0,830; die Temperatur war + 20 °.

Aether in Prozent dem Gewichte nach.	Spezifisches Gewicht bei + 20 °.
90	0,732.
80	0,744.
70	0,750.
60	0,768.
50	0,780.
40	0,792.
30	0,804.
20	0,816.
10	0,828.

Auch in Wasser ist der Aether löslich. 9 Theile Wasser nehmen 1 Theil Aether auf; wird mehr Aether zum Wasser gesetzt, so bilden sich 2 Schichten; die obere ist eine Lösung von Wasser in Aether; die untere eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser. Die Auflösung des Aethers in Wasser verliert beim Erhitzen den Aether vollständig. Der Aether ist besonders ein Auflösungsmittel für sehr Wasserstoff-reiche, organische Verbindungen; so für die fetten und flüchtigen Oele, die Harze, das Kautschuck; Sauerstoff-reiche Verbindungen sind wenig oder gar nicht löslich. Von unorganischen Stoffen löst er einige Chlorverbindungen auf, wie Chloreisen, Chlorquecksilber etc. Auch Phosphor und Schwefel werden vom Aether leicht gelöst; ferner die Verbindungen des Chlors, Broms, Iods etc. mit Kohlenwasserstoff, mehrere organische Salzbasen etc. Der Aether ist leicht entzündlich, selbst in bedeutender Entfernung von brennenden Körpern, und verbrennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme, ohne Rückstand.

Zersetzungen. 1) Wird Aether in einem Gefäss längere Zeit aufbewahrt, in welchem sich Sauerstoffgas befindet, so absorbirt er dasselbe und verwandelt sich in Essigsäure. Diese verbindet sich anfangs mit noch vorhandenem Aether zu Essigäther (Acetal?). Ist aber der Sauerstoff in hinreichender Menge vorhanden, so wird die Flüssigkeit zuletzt sauer von freier Essigsäure. Der reine Aether muss daher sorgfältig vor Zutritt der Luft geschützt sein, wenn er keine Veränderung erleiden soll.

	1 At. Aether . . .	$C_4\,H_{10}\,O$
+	4 » Sauerstoff . .	O_4
		$C_4\,H_{10}\,O_5$

bilden:

1 At. Essigsäure .	$C_4\,H_6\,O_3$
2 » Wasser . .	$H_4\,O_2$
	$C_4\,H_{10}\,O_5$.

Diese Oxydation des Aethers erfolgt noch rascher bei höherer Temperatur. Wird derselbe auf einen Backstein, der auf 150° erwärmt ist, langsam getröpfelt, so wird ein leichter, blauer Schein, ähnlich einer Flamme, beobachtet, zugleich wird ein stechender, die Augen stark angreifender Geruch bemerkt. Dabei entsteht Essigsäure, wahrscheinlich Ameisensäure. (Nach *Liebig* Aldehydsäure.) Platinmohr und gewundener Platindrath (Lampe ohne Flamme; s. Weingeist) bringen dieselben Veränderungen hervor. Ob bei diesen Zersetzungen in der That Aldehydsäure gebildet wird, ist durch die Untersuchungen von *Arthur Danniell* (Erdmann's J. f. pr. Chemie, XII. 320) zweifelhaft geworden. Nach dessen

Untersuchungen ist die sogenannte Lampensäure ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure.

1 At.	Aether	$C_4 H_{10} O$
+ 6 »	Sauerstoff . . .	O_6
		$C_4 H_{10} O_7$

bilden:

1 At.	Ameisensäure .	$C_2 H_2 O_3$
½ »	Essigsäurehydrat .	$C_2 H_4 O_2$
2 »	Wasser	$H_4 O_2$
		$C_4 H_{10} O_7$.

Beim vollständigen Verbrennen des Aethers entsteht Kohlensäure und Wasser. Werden Aetherdämpfe mit Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge entzündet, so erfolgt eine heftige Explosion, welche schon mehrere sehr bedeutende Unglücksfälle veranlasst hat.

2) Werden die Aetherdämpfe langsam durch eine glühende Glasröhre geleitet, so werden sie vollständig zersetzt. (*Liebig.*) Es entstehen Aldehyd, ölbildendes Gas, Grubengas und Wasser.

3 At. Aether $C_{12} H_{30} O_3$

können zerfallen in:

1½ At.	ölbildendes Gas .	$C_6 H_{12}$
2 »	Grubengas	$C_2 H_8$
1 »	Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$
1 »	Wasser	$H_2 O$
		$C_{12} H_{30} O_3$.

Liebig hat beobachtet, wenn das Gas, welches sich bei der Zersetzung bildet, in concentrirte Schwefelsäure geleitet wird, diese unter Erhitzung schwarz und dick wird. Beim Vermischen mit Wasser fällt ein schwarzer, harzähnlicher Stoff zu Boden. Wird das Gasgemenge statt in Schwefelsäure in eine Lösung von Kali in Weingeist geleitet, so wird diese dick, braun und ölartig; beim Vermischen mit Wasser wird diese Flüssigkeit trübe und es schlagen sich eine Menge brauner Flocken nieder, welche mit dem Harze übereinkommen, welches durch Einwirkung von Acetal auf Kali gebildet wird. Demnach wäre möglich, dass der Aether in der Rothglühhitze (zum Theil) auch in Acetal und in einen, aus 1 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoff zerfiele.

3 At. Aether $C_{12} H_{30} O_3$

können zerfallen in:

2 At. Acetal $C_8 H_{18} O_3$

4 » Kohlenwasserstoff . . $C_4 H_{12}$ (?)

$C_{12} H_{30} O_3$.

Werden die Aetherdämpfe durch eine weissglühende Porcellanröhre geleitet, so entsteht, neben brennbaren Gasen und Kohle, noch ohngefähr 1 % eines krystallinischen, Kampfer-artigen Körpers, der noch nicht näher untersucht ist.

Aetherdämpfe über rothglühenden reinen Kalk geleitet, zerfallen in ölbildendes Gas und in eine brennbare Flüssigkeit (Aceton?), während zugleich Kohle abgeschieden und kohlensaurer Kalk gebildet wird.

3) Salpetersäure zersetzt den Aether auf ähnliche Weise, wie der Weingeist. Wird Braunstein und verdünnte Schwefelsäure mit Aether erwärmt, so bildet sich Essigsäure etc.

4) Chlorgas zersetzt der Aether mit grosser Heftigkeit, die bis zur Entzündung gehen kann, wenn die Einwirkung nicht durch Abkühlung gemässigt wird. Nach *Liebig* (Pogg. Ann. XXIV. 283) bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur jede Blase Chlorgas in dem Aether eine Entzündung. Wird der Aether bis — 10° abgekühlt, so tritt die Entzündung nicht ein; dabei entweicht Chlorwasserstoffsäure. Entweicht zuletzt, selbst beim Erhitzen, keine Chlorwasserstoffsäure mehr, so bleibt eine ölige Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und ein spez. Gewicht von 1,611 bei 18° besitzt. Sie siedet bei 139°. Wird dieses ölige Produkt mit Wasser gewaschen, so nimmt sein Volumen nicht ab; ebenso wenig durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge. Mit Vitriolöl kalt geschüttelt, wird es in der Kälte nicht zersetzt, und schwimmt oben auf in Gestalt eines Oeles. Bei der Destillation wird ein kleiner Theil zerlegt, wodurch die Schwefelsäure geschwärzt wird; das meiste geht unverändert über. Wird diese Verbindung mit einer Auflösung von Kali in Weingeist vermischt, so entsteht ein starker Niederschlag von Chlorkalium, und wird sodann Wasser hinzugesetzt, so fällt ein ölartiger Körper von aromatischem Geruche nieder. Analysirt sind die Verbindungen noch nicht.

Nach *Malaguti* (Annal. der Pharmaz. XXIV. 40) entsteht bei der Zersetzung des Aethers mit Chlor neben sehr vielen Produkten auch eine Flüssigkeit, bestehend aus $C_4 H_6 Chl_4 O$, welche mit Kali Chlorkalium und essigsaures Kali giebt.

1 At. Aether		$C_4 H_{10} O$
+ 4 » Chlor		Chl_8
		$C_4 H_{10} O Chl_8$

können bilden:

1 At. der neuen Verbindung	.	$C_4 H_6 O Chl_4$
2 » Chlorwasserstoff	. . .	$H_4 Chl_4$
		$C_4 H_{10} O Chl_8$.

Diese Verbindung kann als Essigsäure angesehen werden, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Chl_4 vertreten sind (S. 198).

5) Brom zersetzt den Aether vollständig. Wird zum Aether nach und nach soviel Brom gesetzt, als derselbe aufzulösen vermag, und die Lösung 10 bis 12 Tage stehen gelassen, so verliert dieselbe ihre rothe Farbe und nimmt eine gelbliche an. Vom Aether ist dann keine Spur mehr vorhanden. Während der Zeit haben sich folgende Produkte gebildet: Ameisensäure? Bromwasserstoffsäure, Bromäthyl, schwerer Bromäther, Bromal (Pogg. Ann. XXXVI. 552).

5 At. Aether		$C_{20} H_{50} O_5$
+ 22 » Brom		Br_{28}
		$C_{20} H_{50} O_5 Br_{28}$

können bilden:

1 At. Bromal		$C_4 H_2 O_2 Br_6$
3 » Bromäthyl		$C_{12} H_{30} Br_6$
1 » Bromäther		$C_4 H_8 O_3 Br_6$
5 » Bromwasserstoffsäure	.	$H_{10} Br_{10}$
		$C_{20} H_{50} O_5 Br_{28}$.

6) Iod löst sich in Aether mit brauner Farbe auf; nach einiger Zeit findet sich in der Auflösung Iodwasserstoffsäure.

7) Wird der Aether mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht, so entstehen ähnliche Produkte, wie bei der Einwirkung derselben Säure auf wasserfreien Weingeist; es entstehen Aethionsäure und Aetherschwefelsäure. (*Magnus.* Pogg. Annal. VI. 370.)

7) Wird Aether mit salzsaurem Gas gesättigt und destillirt, so entsteht Chloräthyl.

1 At. Aether		$C_4 H_{10} + O$
+ 1 » Chlorwasserstoffsäure	.	$Chl_2 + H_2$
= 1 At. Chloräthyl		$C_4 H_{10} + Chl_2$
1 » Wasser		$H_2 + O$.

9) Kalium zeigt auf den Aether keine zersetzende Wirkung.

10) Kali wird vom Aether in geringer Menge gelöst. Bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so bildet sich, besonders bei Zutritt der Luft, essigsaures Kali und eine harzige Substanz, Aldehydharz.

Verbindungen des Aethers.

a. Mit Wasser.

Weingeist. (S. 382.)

Aetherhydrat.

$(C_4 H_{10}) O + aq.$

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, so versteht sich von selbst, dass die meisten Zersetzungen, welche beim Weingeist angegeben worden sind, nicht diesem, sondern dem Aether eigenthümlich sein müssen. So z. B. entsteht das Aldehyd nicht durch Zersetzung des Weingeists, sondern durch Zersetzung des Aethers, welchem nämlich 4 At. Wasserstoff entzogen werden. Das Hydratwasser des Weingeists vereinigt sich mit der neu entstandenen Verbindung u. s. w.

b. Mit den Säuren.

Der Aether verbindet sich mit den unorganischen und organischen Säuren, und bildet neutrale und doppelt saure Verbindungen. Die Verbindungen lassen sich in der Regel darstellen durch Behandlung des Weingeists mit den Säuren. Einige unorganische Säuren, wie die Schwefelsäure und Phosphorsäure, bilden nur saure Verbindungen, und von den organischen geben diejenigen Säuren neutrale und saure Verbindungen, welche mit dem Kali entsprechende Salze zu bilden vermögen, wie die Weinsäure, Kleesäure; die meisten organischen Säuren können jedoch nur in einem Verhältniss mit dem Aether verbunden werden.

Verbindungen des Aethers mit unorganischen Säuren.

Aether und Schwefelsäure.

Die Verbindung des Aethers mit der Schwefelsäure wird erhalten, wenn Schwefelsäurehydrat mit Weingeist zusammengebracht wird. Nach den Untersuchungen von *Magnus* wird die Hälfte der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure übergeführt, während die andere Hälfte in einen verdünnten Zustand übergeht. Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreien Weingeist oder Aether entsteht durch Zersetzung des Aethers saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff (*Regnault*) und aus diesem die Isäthionsäure. Die grosse Affinität der wasserfreien Schwefelsäure zum Wasser veranlasst die Zersetzuug des Aethers.

Aetherschwefelsäure.

Weinschwefelsäure. Doppelt schwefelsaurer Aether.

Wasserfrei, nur in Verbindung mit Salzbasen, $C_4\ H_{10}\ O + 2\ S\ O_3$.

Für sich $C_4\ H_{10}\ O + 2\ S\ O_3$ + aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 117,48. $O = 100$. 1470,476.

100 Theile C 20,792. H 4,243. O 6,800. $S\ O_3$ 68,165.

Oder: Aether 31,83.
Schwefelsäure . 68,17.

Die Aetherschwefelsäure war der Gegenstand vieler Untersuchungen, und erst in neuester Zeit ist ihre richtige Zusammensetzung ausgemittelt worden. *Gay-Lussac* betrachtete sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer unbekannten organischen Substanz. *Hennell* (Pogg. Annal. VII. 110. IX. 12) hielt sie für eine Verbindung von Weinöl mit Schwefelsäure. Nach *Serullas* (ibid. XV. 31) bestand sie aus Aether und Schwefelsäure. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde von *Marchant* (ibid. XXXII. 454) ausser Zweifel gesetzt, und auch durch *Liebig* (Annal. der Pharm. XIII. 27) bestätigt. *Marchant* untersuchte besonders die ätherschwefelsauren Salze. (Pogg. Ann. l. c. und XXXXI. 595.)

Bildung. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Weingeist.

1At. Weingeist	1At. Aether + 1At. Wasser
+ 4 » Schwefelsäurehydrat	4 » Wasser + 4At. Schwefels.
	1 » Aether + 5 » Wasser + 4 » Schwefels.
bilden:	
1 At. Aetherschwefelsäure	1 » Aether + 1 » Wasser + 2 » Schwefels.
2 » verdünnte Schwefels.	4 » Wasser + 2 » Schwefels.
	1 » Aether + 5 » Wasser + 4 » Schwefels.

Darstellung. 3 Theile Schwefelsäurehydrat und 2 Theile Weingeist von 0,85 spez. Gewicht werden gemischt, und das Gemisch bis auf 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Gemenge von Aetherschwefelsäure und verdünnter Schwefelsäure nebst freiem Weingeist mit dem 6—8fachen Gewichte Wasser vermischt, und vollständig mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es entsteht schwefelsaurer Baryt, welcher zu Boden fällt, und ätherschwefelsaurer Baryt, welcher gelöst bleibt. Die filtrirte Lösung des letztern Salzes wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Sodann wird filtrirt, und die verdünnte Lösung der Aetherschwefelsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure so

lange stehen gelassen, bis die Flüssigkeit ein spez. Gewicht von 1,319 angenommen hat.

Eigenschaften. Die Aetherschwefelsäure erscheint als eine ölige, farblose Flüssigkeit, von scharfem, saurem Geschmack. Sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen.

Zersetzungen. Die Aetherschwefelsäure wird sehr leicht zersetzt. 1) Wird ihre wässerige Lösung zum Sieden gebracht, so zerfällt sie, je nach der Verdünnung und dem Vorhandensein von verdünnter Schwefelsäure, entweder in Aether und Wasser oder in Aether und Alkohol oder in Alkohol und Schwefelsäure (S. 394, 409). Auf ähnliche Weise werden auch die Auflösungen der ätherschwefelsauren Salze zersetzt. Auch selbst durch langes Aufbewahren zerfällt die wässerige Aetherschwefelsäure in Alkohol und Schwefelsäure.

2) Wird die Aetherschwefelsäure in einem Oelbade auf 124—140° erhitzt, so zerfällt sie in Aether und in wasserhaltige Säure (S. 410); stärker erhitzt, entsteht schwefelsaures Weinöl, ölbildendes Gas, schweflige Säure, und zugleich schwärzt sich die ganze Masse (S. 410). Werden die ätherschwefelsauren Salze mit einer wasserfreien Basis, z. B. mit Kalk, einer trocknen Destillation unterworfen, so zerfallen sie in ätherschwefelsaures Weinöl, Weingeist und in zurückbleibendes schwefelsaures Salz. (*Liebig.* Ann. der Pharm. XIII. 27). Für sich erhitzt, liefern sie ätherschwefelsaures Weinöl, schweflige Säure, Kohlensäure, ölbildendes Gas, während ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und Kohle zurückbleibt.

3 At. Aetherschwefelsäure	$C_{12}\,H_{30}\,O_3 + 6\,S\,O_3$
zerfallen in:	
1 At. ätherschwefelsaures Weinöl . .	$C_8\,H_{18}\,O + 2\,S\,O_3$
1 » Weingeist	$C_4\,H_{12}\,O_2$
4 » Schwefelsäure	$4\,S\,O_3$
	$C_{12}\,H_{30}\,O_3 + 6\,S\,O_3$.

3) Salpetersäure zersetzt die Aetherschwefelsäure; es wird Schwefelsäure frei, indem der Aether zerlegt wird.

4) Chlor verhält sich wie Salpetersäure.

5) Wird ameisensaures oder essigsaures Kali mit concentrirter Aetherschwefelsäure destillirt, so entsteht doppelt schwefelsaures Kali und Ameisen- oder Essigäther.

1 At. Aetherschwefelsäure .		Aether + $2\,S\,O_3$
1 » essigsaures Kali . .	Kali	+ Essigsäure
	Kali + Aether + $2\,S\,O_3$ + Essigsäure	

bilden:

1 At. Essigäther	Aether	+ Essigsäure
1 » 2fach schwefels. Kali	Kali	$+ 2 SO_3$.
	Kali + Aether $+ 2 SO_3$ + Essigsäure.	

Aetherschwefelsaure Salze.

Die Aetherschwefelsäure verbindet sich fast mit allen Salzbasen nur in einem Verhältniss und bildet die ätherschwefelsauren Salze. Diese sind im eigentlichen Sinne Doppelverbindungen von einfach schwefelsaurem Aether mit einfach schwefelsaurer Basis; denn sie enthalten 1 At. Aether, 1 At. Salzbasis und 2 At. Schwefelsäure mit und ohne Krystallwasser; so ist z. B. das Kalisalz eine Verbindung von:

1 At. schwefelsaurem Aether . .		$C_4 H_{10} O + SO_3$
+ 1 » schwefelsaurem Kali .	KO	$+ SO_3$
= 1 » ätherschwefelsaures Kali	$KO + C_4 H_{10} O + 2 SO_3$.	

Werden die ätherschwefelsauren Salze mit essigsauren oder andern organisch sauren Salzen mit flüchtigen Säuren oder mit concentrirter Ameisensäure und Essigsäure destillirt, so geht Essigäther etc. über, während schwefelsaures Salz zurückbleibt etc. Werden die ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkalium — Schwefelwasserstoff destillirt, so entsteht Schwefeläthyl — Schwefelwasserstoff; mit Chlormetallen bilden sie Chloräthyl etc.

Die ätherschwefelsauren Salze werden erhalten durch Auflösen der Basis oder der kohlensauren Salze in wässeriger Aetherschwefelsäure, oder, wenn ihre Basen mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen eingehen, in dem Gemenge von Aetherschwefelsäure und Schwefelsäure. Durch Zersetzung des ätherweinsauren Baryts mittelst aufgelösten schwefelsauren Salzen lassen sich fast alle Salze der Aetherschwefelsäure bereiten. Saure Salze existiren nicht; dagegen bildet das Bleisalz eine basische und eine neutrale Verbindung. Einige Salze enthalten kein Krystallisationswasser, so z. B. das Kali- und Strontiansalz, was deutlich beweist, dass die Aetherschwefelsäure eine wirkliche Verbindung des Aethers, und nicht des Alkohols, mit Schwefelsäure ist. Die meisten jedoch enthalten 2 At. Wasser; das Kupfer-, Mangan- und Magnesiasalz haben 4 At. Wasser. Aus vielen kann das Wasser durch die Wärme ausgetrieben werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt; andern kann es vollständig entzogen werden, wenn sie im luftleeren Raume neben Schwefelsäure gestellt, oder wenn sie mit Alkohol gekocht werden. Dem Silber- und Kupfersalz jedoch kann das Wasser auf keine Weise entzogen werden. Das Bittererdesalz

verliert im leeren Raume erst 2 At. Wasser und dann nach längerer Zeit die übrigen 2 Atome. Das Barytsalz verliert bei 50 °, das Natronsalz bei 80 °, das Kalksalz bei 100 ° das Wasser. Das Salz der Bittererde verliert bei 75 ° 2 At. und bei 100 ° die übrigen 2 At. Wasser.

Die ätherschwefelsauren Salze sind alle in Wasser sehr leicht löslich; so lösen von den wasserfreien Salzen bei 17 °

100	Theile	Wasser	125	ätherschwefelsaures	Kali.
100	»	»	165	»	Natron.
100	»	»	108	»	Baryt.
100	»	»	186	»	Bleioxyd.
100	»	»	124	ätherschwefelsauren	Kalk.

Bei 100 ° werden sie fast in jedem Verhältniss gelöst. Auch in Alkohol sind die meisten Salze löslich; so das Mangan-, Zink-, Kupfer-, Kobalt-, Blei- und Natronsalz; wenige nur in Aether, z. B. das Ammoniaksalz.

Die meisten Salze sind luftbeständig; einige jedoch zerfliessen, z. B. das Natron-, Zink- und Ammoniaksalz. *Marchand* l. c.

Aetherschwefelsaures Weinöl.

Aetherschwefelsaures Aetherol, schweres Weinöl. Weinschwefelsaures Weinöl.

$C_8 H_{18} O + 2 S O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 146,04. $O = 100$. 1826,142.

100 Theile C 33,485. H 6,150. O 5,476. $S O_3$ 54,887.

		100 Theile.	
1 At.	Aetherschwefelsäure . . .	80,523	$C_4 H_{10} O + 2 S O_3$
+ 1 »	Weinöl	19,476	$C_4 H_8$
= 1 »	ätherschwefelsaures Weinöl	100,000.	$C_8 H_{18} O + 2 S O_3$.

1 At.	schwefelsaurer Aether . .	$C_4 H_{10} O + S O_3$
1 »	schwefels. Kohlenwasserstoff	$C_4 H_8 + S O_3$
= 1 »	ätherschwefelsaures Weinöl	$C_8 H_{18} O + 2 S O_3$.

Das ätherschwefelsaure Weinöl wurde von *Serullas* und *Liebig* untersucht und analysirt. (Pogg. Ann. XXI. 43.) Auch von *Hennel* beobachtet.

Bildung. Bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure und der ätherschwefelsauren Salze sowohl für sich als bei Zusatz von wasserfreien Basen entsteht ätherschwefelsaures Weinöl.

Darstellung. Vollkommen trocknes ätherschwefelsaures Kali oder auch ein anderes Salz wird mit gleichem Gewichte frisch gebranntem Kalk vorsichtig einer trocknen Destillation unterworfen. Es destillirt Weingeist über, in welchem das ätherschwefelsaure Weinöl

aufgelöst ist. Das Destillat wird mit kaltem Wasser geschüttelt, welches den Weingeist aufnimmt; das ätherschwefelsaure Weinöl, welches zu Boden fällt, wird vom Wasser getrennt und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure ausgetrocknet.

Eigenschaften. Das ätherschwefelsaure Weinöl besitzt eine dickflüssige Consistenz; es ist farblos und zeigt nach *Serullas* ein spez. Gewicht von 1,135. Es hat einen angenehmen aromatischen Geruch und etwas kühlenden Geschmack. Vollkommen wasserfrei kann es ohne Zersetzung destillirt werden. Es ist in Aether und Weingeist leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Wird ätherschwefelsaures Weinöl mit Wasser erwärmt, so wird es vollständig zersetzt in Aetherschwefelsäure, welche sich in Wasser auflöst, und in Weinöl, welches auf der wässerigen Lösung schwimmt.

2) Kalium bleibt in der Kälte unverändert. Beim Erhitzen entstehen Schwefelkalium und andere noch nicht untersuchte Verbindungen.

3) Wird eine weingeistige Lösung von dreifach Schwefelkalium mit ätherschwefelsaurem Weinöl erwärmt, so entsteht ein ätherschwefelsaures Salz und eine Verbindung von Weinöl (?) mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff (?), welche von dem Entdecker (*Zeise*) Thialöl — Schwefelöl — genannt worden ist.

Das Thialöl ist vielleicht eine Verbindung von 3fach Schwefel-Weinöl mit Schwefelwasserstoff.

1 At. ätherschwefelsaures Weinöl	$\left\{\begin{array}{l} C_4\,H_{10}\,O \\ C_4\,H_8 \end{array}\right.$ $+ 2\,S\,O_3$	
1 » Wasser	$H_2\,O$	
1 » 3fach Schwefelkalium . .		$S_3 + K$
	$C_8\,H_{20}\,O_2 + 2\,S\,O_3 + S_3 + K$	

können bilden:

1 At. Thialöl	$\left\{\begin{array}{l} C_4\,H_8 \\ \quad H_2 \end{array}\right.$	$\begin{array}{l} S_2 \\ S \end{array}$
1 » ätherschwefelsaures Kali .	$C_4\,H_{10}\,O_2 + 2\,S\,O_3 +$	K
	$C_8\,H_{20}\,O_2 + 2\,S\,O_3 + S_3 + K.$	

Aus der leichten Zersetzbarkeit des ätherschwefelsauren Weinöls durch Wasser lässt sich auch vermuthen, dasselbe sei blos eine Lösung des Weinöls in Aetherschwefelsäure.

Weinöl.

Aetherol, Aetherin. Süsses Weinöl.

$C_4 H_8$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 28,52. $O = 100$. 355,666.

100 Theile C 85,965. H 14,035.

Von *Serullas* analysirt.

Das Weinöl, welches durch Zersetzung des ätherschwefelsauren Weinöls durch Wasser erhalten wird, besteht aus zwei Substanzen von gleicher Zusammensetzung. Die eine ist fest, die andere flüssig. Um diese beiden Stoffe zu trennen, wird das Oel in einer Schaale einige Tage der Kälte ausgesetzt, wobei die feste Verbindung in Krystallen sich ausscheidet.

Die feste Verbindung (Aetherin) bildet lange, durchsichtige, sehr glänzende, geschmacklose und besonders beim Erwärmen aromatisch riechende, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen. Das spez. Gewicht ist 0,980, der Schmelzpunkt liegt bei 110°, und bei 260° verflüchtigt sich der Stoff unverändert. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist und Aether. Aus der ätherischen Lösung lassen sich schöne Krystalle gewinnen.

Die flüssige Verbindung (Weinöl, Aetheröl) ist gelblich, von aromatischem Geruch, besitzt ein spez. Gewicht von 0,921, siedet bei 280°, macht auf Papier Fettflecken, verdickt sich beim Erkalten, ohne jedoch seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Bei — 35° wird es fest. In Wasser und Aether löslich, unlöslich in Wasser.

Das sogenannte süsse Weinöl, welches bei der Reinigung des Aethers, wenn derselbe im Grossen bereitet, durch Kalk gewonnen wird, scheint von dem Weinöl verschieden zu sein, wenn gleich die Eigenschaften desselben sehr mit dem Weinöl übereinkommen. Nach *Dumas* und *Boullay* und nach *Liebig* besteht das süsse Weinöl aus C 88,58, H 11,42.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Aether und Weingeist.

Wie bereits S. 417 erwähnt wurde, bilden sich bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreien Weingeist und Aether eigenthümliche, von der Aetherschwefelsäure verschiedene Säuren. Nach *Magnus*, welcher zuerst diese Beobachtung machte, sollen 2 Säuren, die Aethionsäure und aus dieser durch Behandlung mit Wasser die Isäthionsäure gebildet werden; beide von ganz gleicher Zusammensetzung wie die Aetherschwefelsäure. (Pogg. Annal. XXVII. 367.) *Liebig* zeigte später (Annal. der Pharmaz. XIII. 27), dass bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Aether und Weingeist Isäthionsäure entstehe, dass ausserdem aber noch eine

eigenthümliche, noch nicht untersuchte Säure, Weinöl, Aetherschwefelsäure und schweflige Säure gebildet werden, und hält nach seinen Untersuchungen die Aethionsäure von *Magnus* für ein Gemenge von Isäthionsäure, Aetherschwefelsäure und der neuen, noch nicht untersuchten Säure. Die Isäthionsäure selbst fand er vollkommen gleich prozentisch zusammengesetzt wie die Aetherschwefelsäure, in ihren Eigenschaften aber so sehr von derselben abweichend, dass sie nicht als eine Verbindung von Aether und Schwefelsäure angesehen werden könne. *Liebig* glaubt aus Versuchen, welche später angegeben werden, schliessen zu dürfen, dass bei der Einwirkung der wasserfreien Säure auf den Aether Unterschwefelsäure gebildet werde durch Abtretung von 1 At. Sauerstoff der Schwefelsäure an 2 At. Wasserstoff des Aethers, dass die dadurch entstandene organische Verbindung $C_4 H_8 O$ mit der Unterschwefelsäure sich vereinige, und dass die so entstandene Säure die Eigenschaft besitze, 1 At. Wasser aufzunehmen, welches sie auch selbst in Verbindung mit Salzbasen nicht verliere. Nach *Liebig* ist demnach die Isäthionsäure $C_4 H_8 O + S_2 O_5 + H_2 O$, und nennt sie Aetherunterschwefelsäure. Dieser Name drückt aber die angenommene Zusammensetzung keineswegs aus; denn es enthält die Verbindung keinen Aether; auch kann aus der Aetherunterschwefelsäure weder Aether noch Weingeist gewonnen werden. *Berzelius* (Pogg. Ann. XXXXII. 449) hat sich von der Verschiedenheit der Isäthionsäure und der Aetherschwefelsäure gleichfalls durch Versuche überzeugt, und seine Resultate stimmen mit denen, welche *Liebig* gewonnen hat, ganz überein, glaubt jedoch, es sei rationeller anzunehmen, die Verbindung bestehe aus $(C_4 H_{10} + O_2) + S_2 O_5$, und die Salze dieser Säuren seien Verbindungen von Unterschwefelsäure mit Aethylhyperoxyd. *Mitscherlich* macht in seinem Lehrbuch der Chemie, I. 593. 3te Aufl., sehr interessante Vergleichungen zwischen den Verbindungen der Benzin- und Benzidschwefelsäure und der Aetherschwefel- und Isäthionsäure. Er glaubt annehmen zu können, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzin 2 Säuren gebildet werden, welche in ihren Salzen gleiche Zusammensetzung haben, von denen die eine aus Benzin und Schwefelsäure, die andere aus Sulfobenzid und Schwefelsäure (S. 204) bestehe, und dass aus der Benzinschwefelsäure sich erst bei der Verbindung mit Basen 1 At. Wasser ausscheide. Auf ähnliche Weise betrachtet *Mitscherlich* die Aetherschwefelsäure als eine Verbindung von Alkohol und 2 At. Schwefelsäure, und die Isäthionsäure hält er aus Schwefelsäureäther $(C_4 H_{10} O + S O_3) + 1$ At. Schwefelsäure zusammengesetzt. Aber auch nach dieser Ansicht müsste bei der Zersetzung der Isäthionsäure Aether oder Weingeist

gewonnen werden. In neuester Zeit hat *Regnault* (Ann. de chim. et de phys. LXV. 98) gezeigt, dass wasserfreie Schwefelsäure und ölbildendes Gas sich zu einer Substanz vereinigen (S. 417), welche in Wasser gelöst eine Säure bildet von gleicher Zusammensetzung wie die Aetherschwefelsäure, und welche in fast allen Beziehungen mit der Isäthionsäure übereinkomme. Er fand ferner, dass bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas eine einfache Verbindung stattfindet und keine weitern Produkte gebildet werden. Die Versuche von *Regnault* sind von *Woskresenky* (Ann. der Pharm. XXV. 113) bestätigt worden. Auch fand *Regnault*, dass beim Erhitzen von Weingeist mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure noch eine neue Säure entsteht (S. 395) von gleicher Zusammensetzung wie die Isäthionsäure, welche er Althionsäure genannt hat. Soll nun die Isäthionsäure in der That Unterschwefelsäure enthalten, und ist, wie es scheint, die durch ölbildendes Gas gewonnene Säure die gleiche, so müsste die Isäthionsäure aus $C_4 H_6 + 2 S O_5 + 2$ aq. bestehen, eine Ansicht, welche aber schon desshalb verworfen werden muss, weil die isäthionsauren Salze selbst beim Schmelzen kein Wasser verlieren, was wohl eintreten müsste, wenn 2 At. Wasser vorhanden wären. Es ist daher am wahrscheinlichsten mit *Regnault* anzunehmen, das ölbildende Gas verbinde sich direct mit der Schwefelsäure; wird die Verbindung ($C_4 H_8 + 2 S O_3$) mit Wasser in Berührung gebracht, so wird 1 At. Wasser chemisch gebunden und Isäthionsäure gebildet. Wie dieses Wasser in der Verbindung enthalten, ob es von $C_4 H_8$ oder von der Schwefelsäure aufgenommen werde, ist schwer zu bestimmen. Mit Gewissheit aber lässt sich angeben, dass in der Verbindung kein Aether enthalten ist. Wir werden später beim Holzgeist Verbindungen kennen lernen, welche sich zum Holzgeiste ganz auf gleiche Weise verhalten, wie die Isäthionsäure zum Weingeist. Die Bildung der Isäthionsäure aus Aether erklärt sich durch die Annahme, dass die wasserfreie Schwefelsäure den Aether in Wasser und ölbildendes Gas zerlegt, welches im Augenblicke seiner Abscheidung sich mit 2 At. Schwefelsäure verbindet, während das Wasser mit der Schwefelsäure sich vereinigt. Die Althionsäure entsteht auf ähnliche Weise. In der hohen Temperatur wird durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether ölbildendes Gas gebildet, und dieses verbindet sich mit einem Theil der noch nicht zersetzten Säure. Es ist auch möglich, dass die Althionsäure aus Weinöl und Schwefelsäure bestehe. Es kommen also folgende Verbindungen in Betracht:

1) saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff $C_4 H_8 + 2 S O_3$,
2) Isäthionsäure $C_4 H_8 + 2 S O_3 + H_2 O$,
3) Althionsäure $C_4 H_8 + 2 S O_3 + H_2 O$.
Dann noch eine neue Säure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist. (M. vergl. ölbildendes Gas.)

Aetherphosphorsäure.

Weinphosphorsäure, saurer phosphorsaurer Aether.

$C_4 H_{10} O + P_2 O_5$.

Für sich $C_4 H_{10} O + P_2 O_5 +$ aq.?

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 109,129. $O = 100$. 1360,456.

100 Theile C 22,473. H 4,587. O 7,351. $P_2 O_5$ 65,589.

		100 Theile.
1 At.	Aether	34,411
+ 1 »	Phosphorsäure .	65,589.

Die Aetherphosphorsäure wurde zuerst von *Pelouze* genau untersucht und von *Liebig* analysirt. (Ann. der Pharm. VI. 129, 149.)

Bildung. Bei der Einwirkung concentrirter Phosphorsäure auf absoluten Weingeist. Verdünnte Säure bildet keine Aetherphosphorsäure. In der Wärme wird ohngefähr 1/4 der angewandten Phosphorsäure an Aetherphosphorsäure erhalten. In der Kälte entsteht etwa 2/9 weniger.

Darstellung. Syrupsdicke Phosphorsäure wird mit ihrem gleichen Gewichte Weingeist vermischt. Das Gemenge erhitzt sich von selbst auf 70—80°. Ist es wieder abgekühlt, so wird es mit 7—8mal so viel Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt vollständig gesättigt. Die gesättigte Masse wird so lange gekocht, bis der Weingeist verflüchtigt ist, und hierauf vom phosphorsauren Baryt abfiltrirt. Zu der Auflösung von ätherphosphorsaurem Baryt wird so lange Schwefelsäure gesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte wässrige Auflösung von Aetherphosphorsäure wird in gelinder Wärme abgedampft und zuletzt im luftleeren Raume concentrirt.

Eigenschaften. Im concentrirten Zustande erscheint die Aetherphosphorsäure als eine syrupartige Flüssigkeit. Sie besitzt einen sauren, beissenden Geschmack. Ist die Säure sehr concentrirt, so bilden sich kleine, sehr glänzende Krystalle, welche wahrscheinlich das Hydrat der Aetherphosphorsäure darstellen. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Zersetzungen. 1) Wird die Aetherphosphorsäure im concentrirten Zustande stark erhitzt, so entweicht anfangs ein Gemenge von Aether und Alkohol, später ölbildendes Gas, und zuletzt zei-

gen sich Spuren von Weinöl; im Rückstand bleibt ein Gemenge von Kohle und Phosphorsäure.

Aetherphosphorsaurer Baryt, einer trocknen Destillation unterworfen, liefert Aether, Alkohol, brennbare Gase und einen Rückstand von phosphorsaurem Baryt gemengt mit Kohle.

2) Die wässerige Lösung wird durch längeres Sieden in Weingeist und Phosphorsäure zerlegt. Sie ist jedoch viel beständiger als die Aetherschwefelsäure.

Aetherphosphorsaure Salze.

Die Aetherphosphorsäure löst im verdünnten Zustande, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, Zink und Eisen auf; auch zerlegt sie die kohlensauren Salze. Die ätherphosphorsauren Salze scheinen gleich den ätherschwefelsauren alle in Wasser löslich zu sein, und lassen sich wie die letztere als Doppelverbindungen betrachten, bestehend aus:

halbphosphorsaurem Aether .	$C_4 H_{10} O + P O_2 ½$
+ halbphosphorsaurer Basis . .	$P O_2 ½ + B$
	$C_4 H_{10} O + P_2 O_5 + B.$

Die ätherphosphorsauren Salze sind noch wenig untersucht. Das Barytsalz enthält im krystallisirten Zustand 12 At. Wasser, welches es durch Erhitzen vollständig verliert. Es kann bis auf 200°, ohne eine Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden. Bei + 40° lösen sich in 100 Theilen Wasser 9,36 Theile Barytsalz, bei 100° nur 2,80 und bei 0° 3,40 Theile. Das Kalksalz krystallisirt in kleinen Glimmer-ähnlichen Krystallen, und enthält 4 At. Wasser. Das ätherphosphorsaure Bleioxyd ist in Wasser schwer löslich.

Die ätherphosphorsauren Salze lassen sich leicht darstellen durch Fällen des aufgelösten ätherphosphorsauren Baryts mittelst aufgelösten schwefelsauren Salzen.

Salpetrigsaurer Aether.

Salpeteräther. Aether nitrosus.

$C_4 H_{10} O + N_2 O_3.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 75,734. $O = 100$.

100 Theile C 32,35. H 6,60. O 10,58. $N_2 O_3$ 50,47.

	100 Theile.
1 At. Aether	49,53
1 „ salpetrige Säure .	50,47.

		Sp. Gew.
1 Maass Aethergas	. . .	2,5809
+ 1 » salpetrigsaures Gas		2,6309
= 2 » Salpeteräthergas	.	5,2218.

$$1 \text{ Maass Salpeteräthergas} = \frac{5,2218}{2} = 2,6109.$$

Der Salpeteräther wurde von *Dumas* und *Boullay* analysirt (Pogg. Ann. XII. 439). Das spez. Gewicht des Dampfes wurde zu 2,627 gefunden.

Bildung. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist werden, wie S. 391 angegeben worden, verschiedenartige Substanzen gebildet, als Essigsäure, Aldehyd, Salpeteräther und eine eigenthümliche Materie. Diese Substanzen entstehen durch Oxydation des Weingeists auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, welche dadurch zu salpetriger Säure reducirt wird. Diese verbindet sich im Momente ihrer Bildung mit dem Aether eines Theils Weingeist, welcher keine Zersetzung erlitten, und bildet den Salpeteräther. Ein Theil Salpetersäure wird noch weiter reducirt; es entwickelt sich Stickoxydul- und Stickoxydgas, und zugleich Kohlensäuregas. Diese Gasentwicklung ist um so bedeutender, je höher die Temperatur. Um daher die grösste Menge Salpeteräther zu gewinnen, muss das Gemenge von Weingeist und Salpetersäure kalt gehalten werden, damit eine gehörige Menge salpetriger Säure gebildet und durch nicht zu rasche Entwicklung der gasförmigen Substanzen eine Zerschmetterung der Apparate erfolgt.

Darstellung. Zur Bereitung des Salpeteräthers wurden sehr viele Vorschriften gegeben. Die folgende Vorschrift ist von *Black*; *Berzelius* hat sie in seinem Lehrbuch der Chemie mit einigen Abänderungen beschrieben. In eine cylindrische, hohe und verhältnissmässig enge Flasche werden 9 Theile Weingeist von 0,83 spez. Gewicht gebracht. Durch einen Trichter, welcher bis auf den Boden reicht und in einer feinen Spitze endigt, werden 4 Theile Wasser mit der Vorsicht gegossen, dass das Wasser den untersten Theil der Flasche einnimmt. Unter das Wasser werden mit gleicher Vorsicht 8 Theile rauchende Salpetersäure gegossen, so dass 3 Schichten über einander sich befinden, von denen die unterste Salpetersäure, die mittlere Wasser und die oberste Alkohol ist. Die Flasche muss bis zu $^4/_5$ angefüllt sein. Die Oeffnung der Flasche wird mit einem Kork verschlossen, durch den eine Schenkelförmig gebogene, feine Glasröhre geht, welche in einer zur Hälfte mit Weingeist gefüllten Flasche mündet. Die Lufttemperatur soll nicht über 15^0 steigen. Säure und Weingeist werden allmälig

vom Wasser angezogen und treffen sich daher in demselben, welches sich anfangs trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Anfangs entwickelt sich Kohlensäuregas, darauf kommt Stickstoffoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach vollständig, die Wasserschicht sinkt immer tiefer hinunter, und zuletzt bleiben nur 2 Schichten übrig, von denen die obere gelber Salpeteräther ist, und die untere aus Wasser, Essigsäure, Aldehyd etc. besteht. Derjenige Aether, welcher mit den Gasen entweicht, wird in der Flasche mit Weingeist zurückgehalten. Ist die Reaction beendigt, was zwischen 48 - 60 Stunden der Fall ist, so wird der Salpeteräther von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, und um ihn vom Aldehyd, Alkohol und von der Säure, welche ihm anhängen, zu trennen, wird er zuerst mit Wasser gewaschen, zu dem etwas mehr Kali gesetzt wurde, als zur Sättigung der freien Säure nöthig war. Der Aether wird abgenommen und über ein Gemenge von gebrannter Bittererde und Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Der Salpeteräther hat eine blassgelbe Farbe, riecht ätherartig, nach Reinetteäpfeln, schmeckt süsslich und zugleich brennend. Sein spez. Gewicht ist bei + 4 ° 0,886. Bei einem Barometerstand von 758 M. M. kocht er bei 21 °, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Kälteerzeugung. Er lässt sich nur schwierig ohne Zersetzung aufbewahren. Er ist in Wasser in geringer Menge löslich. Mit Alkohol vermischt er sich in allen Verhältnissen. Ein solches Gemenge führt in der Pharmazie den Namen Spiritus nitri dulcis, und wird gewöhnlich bereitet, indem wenig Salpetersäure mit einem Ueberschuss von Weingeist destillirt wird. Dieser Spiritus nitri dulcis enthält aber neben Salpeteräther noch Aldehyd, wahrscheinlich Essigäther und einige andere Stoffe. Er brennt mit weisser Flamme.

Zersetzungen. 1) Der Salpeteräther zersetzt sich nach und nach von selbst, sogar in gefüllten und gut verkorkten Gefässen. Sehr schnell geht diese Zersetzung von statten, wenn Wasser und Alkali zugegen sind. Bei dieser Zersetzung soll sich Stickoxydgas entwickeln und Aepfelsäure gebildet werden. Es ist nicht bekannt, ob bei der raschen Zersetzung des Salpeteräthers Weingeist gebildet wird, wenn Wasser zugegen ist. Der Salpeteräther hat dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie wasserfreies äpfelsaures Ammoniak, und es stehen vielleicht diese beiden Verbindungen im ähnlichen Verhältnisse, wie die Blausäure und das ameisensaure Ammoniak.

$$C_4 H_{10} O + N_2 O_3 = N_2 H_6 + C_4 H_4 O_4.$$

2) Wird der Salpeteräther durch eine glühende Glasröhre

geleitet, so entstehen neben brennbaren Gasen Stickstoffoxydgas, Stickstoffgas und blausaures Ammoniak.

3) Quecksilberoxyd mehrere Jahre mit dem Salpeteräther zusammengestellt, soll reducirt und ausserdem salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet werden.

Kohlensäure und Aether.

Der Aether giebt mit der Kohlensäure 2 Verbindungen: einfach und doppelt kohlensauren Aether.

Kohlensäureäther.

Einfach kohlensaurer Aether.

$C_4 H_{10} O + C O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 59,51. $O = 100$. 744,583

100 Theile: Aether 62,71. $C O_2$ 37,29.

1	Maass	Aethergas	2,5809
+ 1	»	Kohlensäuregas . . .	1,5240
= 1	»	Kohlensäureäthergas .	4,1049.

Von *Ettling* entdeckt und analysirt (Annal. der Pharm. XIX. 17). Das spez. Gewicht des Gases fand er zu 4,243.

Bildung. 1) Bei der Einwirkung des Kaliums und Natriums auf den wasserfreien Kleeäther entsteht neben Kohlenoxyd und andern Produkten Kohlensäureäther.

1 At. Kohlensäureäther = $C_5 H_{10} O_3$ + 1 At. Kohlenoxyd $C O$ = 1 At. Kleeäther.

2) Bei der Einwirkung von Silberoxyd und Quecksilberoxyd auf Kleeäther scheint, unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlensäureäther zu entstehen.

Darstellung. Zu Kleeäther wird so lange Natrium gesetzt, bis selbst bei erhöhter Temperatur keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Die zurückgebliebene Masse wird mit Wasser behandelt, auf welchem sich der Kohlensäureäther abscheidet. Enthält er noch Kleeäther, so wird er über etwas Natrium rectificirt.

Eigenschaften. Der Kohlensäureäther stellt eine farblose, leicht flüssige Flüssigkeit dar; er siedet bei 125 — 126 °; er schmeckt brennend gewürzhaft wie Kleeäther, und brennt schwierig mit einer blauen Flamme. Alkalien zerlegen ihn in Kohlensäure und Weingeist.

Aetherkohlensäure.

Doppelt kohlensaurer Aether.

In den Salzen $C_4 H_{10} O + 2 C O_2$.

Für sich nicht bekannt.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 81,51. $O = 100$. 1021,01.

Die Aetherkohlensäure ist nur in Verbindung mit Kali von *Dumas* und *Peligot* (Compt. rend. VI. 1838) dargestellt und analysirt worden.

Darstellung. Reines Kalihydrat, welches durch Schmelzen von allem Wasser befreit worden ist, wird in absolutem Weingeist gelöst. In die künstlich kalt gehaltene Lösung wird langsam trockne Kohlensäure geleitet, und eine Erhitzung durch etwas Aether, welcher fortwährend verdunstet, gemindert. Nach einiger Zeit schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches aus kohlensaurem Kali, doppelt kohlensaurem Kali und aus ätherkohlensaurem Kali besteht. Die Flüssigkeit wird hierauf mit etwas Aether geschüttelt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Derselbe wird mit absolutem Weingeist behandelt, welcher das ätherkohlensaure Kali auflöst. Aus der alkoholischen Lösung wird das Kalisalz durch Aether vollständig in Gestalt perlmutterartiger Blättchen von starkem Glanze niedergeschlagen.

Eigenschaften des ätherkohlensauren Kalis. Das Salz ist weiss, brennt mit Flamme auf dem Platinblech und lässt einen kohligen Rückstand. Durch die Berührung mit Wasser wird es in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali zerlegt, welches nach den Untersuchungen von *Dumas* noch 1 At. Wasser enthält. Dieselbe Umwandlung bewirkt auch wässriger Alkohol, nur langsamer. Wegen dieser Zersetzung ist es äusserst schwierig, sich reines ätherkohlensaures Kali zu verschaffen. Bei der trocknen Destillation liefert das Salz brennbare Gase, Kohlensäure, ein wenig einer ätherischen Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht, und ein aus Kohle und kohlensaurem Kali bestehender Rückstand. *)

*) Der Rohrzucker, nach der S. 324 angegebenen Zusammensetzung, und die Aetherkohlensäure bestehen aus gleich viel Atomen Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff.

	1 At. Rohrzucker . .	$C_{12} H_{20} O_{10}$
Aether-	4 At. Kohlensäure . .	$C_4 \quad O_8$
kohlens.	2 ,, Aether	$C_8 H_{20} O_2$
		$C_{12} H_{20} O_{10}$.

Beide Stoffe weichen aber so sehr von einander ab, dass sie nicht mit einander verglichen werden können. *Peligot* hat über

Oxychlorocarbonäther.

Chlorkohlenoxydäther.

$C_6\ H_{10}\ O_4\ Chl_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 108,78. $O = 100$. 1363,52.
100 Theile C 33,6. H 4,6. O 29,4. Chl 32.

die Natur und die chemische Zusammensetzung der Zuckerarten Versuche angestellt (Compt. rendus, 1838, 232), und gefunden, dass die Verbindung des Bleioxyds mit Rohrzucker, auf 160° erhitzt, 1 At Wasser weniger enthält, als die von *Berzelius* bei 100° getrocknete und analysirte Verbindung. Er schliesst daher, der wasserfreie Rohrzucker sei $C_{12}\ H_{18}\ O_9$ Er stellte ferner die Verbindung von Rohrzucker mit Kochsalz dar, welche aus $C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + Chl_2\ N$ besteht, und ausserdem ein Barytsalz, bestehend aus 1 At. Baryt + $C_{12}\ H_{22}\ O_{22}$. Er betrachtet nun die Kochsalzverbindung als aus 1 At Zucker und 1 At. Kochsalz zusammengesetzt, und giebt für den Zucker und seine Verbindungen folgende Formeln:

Krystallisirter Zucker . .	$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 4\ aq$.
Die Bleiverbindung . . .	$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 4\ P\ O$.
Die Barytverbindung . .	$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + 2\ B\ O + 4\ aq$.
Die Kochsalzverbindung .	$C_{24}\ H_{36}\ O_{18} + Chl\ N + 3\ aq$.

Ebenso betrachtet er den Traubenzucker als eine Verbindung von $C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + 7\ aq.$, welche bei 100° getrocknet 4 At. Wasser verliere. Er fand die Bleioxydverbindung, bestehend aus $C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + 6\ P\ O$, und die Kochsalzverbindung, aus $C_{24}\ H_{52}\ O_{56} + N\ Chl_2$ zusammengesetzt; diese Verbindung verliere aber bei 130° getrocknet 2 At. Wasser. Demnach:

Krystallisirter Traubenzucker	$C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + 7\ aq$.
Zucker bei 100° getrocknet .	$C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + 3\ aq. = C_{24}\ H_{48}\ O_{24}$.
Bleiverbindung	$C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + 6\ P\ O$.
Kochsalzverbindung . . .	$C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + Chl_2\ N + 5\ aq$.
Bei 130° getrocknet . . .	$C_{24}\ H_{42}\ O_{21} + Chl_2\ N + 3\ aq$.

Das Zerfallen des Traubenzuckers in Kohlensäure und Weingeist würde demnach in der gleichzeitigen Zersetzung des Zuckers und des Wassers bestehen. Diese Betrachtungsweise der Zuckerarten hängt offenbar mit einer andern zusammen, welche *Liebig* in neuester Zeit über die organischen Säuren mitgetheilt hat. Ich habe jedoch im speciellen Theile der organischen Chemie für nothwendig erachtet, bei so wichtigen Fragen, die noch nicht als entfernt für entschieden angesehen werden können, den ältern Ansichten zu folgen. Ich werde aber im allgemeinen Theil Gelegenheit nehmen, diese neuen Hypothesen zu entwickeln.

		Sp. Gew.
12 Maass	Kohlengas . . .	5,059
10 »	Wasserstoffgas .	0,688
4 »	Sauerstoffgas . .	4,410
2 »	Chlorgas . . .	4,880
= 4 Maass	Oxychlorocarbonäther	15,037.

$$1 \text{ Maass Oxychlorocarbonäthergas} = \frac{15{,}037}{4} = 3{,}759.$$

1 At.	Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
+ 1 »	Chlorkohlenoxyd . . .	$C_2\ \ O_3\ Chl_2$
= 1 »	Chlorkohlenoxydäther .	$C_6\ H_{10}\ O_4\ Chl_2$.

		Sp. Gew.
1 Maass	Aethergas	2,5809
+ 1 »	Chlorkohlenoxydgas . .	4,9371
= 2 »	Chlorkohlenoxydäthergas	7,5180.

$$1 \text{ Maass Chlorkohlenoxydäthergas} = \frac{7{,}5180}{2} = 3{,}7590.$$

Der Oxychlorocarbonäther ist von *Dumas* entdeckt und analysirt worden. Derselbe lässt sich betrachten als Aetherkohlensäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Chlor vertreten ist. (M. vergl. S. 198.) Das spezifische Gewicht bestimmte *Dumas* zu 3,823. (Pogg. Ann. XXXI. 645.)

Bildung. Chlorkohlenoxydgas wird mit etwas absolutem Weingeist zusammengebracht. Es findet sogleich eine lebhafte Reaction statt. Es entsteht Oxychlorocarbonäther und Chlorwasserstoffsäure.

1 At.	Weingeist	$C_4\ H_{12}\ O_2$
1 »	Chlorkohlenoxyd . . .	$C_2\ \ O_2\ Chl_4$
		$C_6\ H_{12}\ O_4\ Chl_4$

bilden:

1 At.	Chlorkohlenoxydäther .	$C_6\ H_{10}\ O_4\ Chl_2$
1 »	Chlorwasserstoffsäure .	$H_2\ \ Chl_2$
		$C_6\ H_{12}\ O_4\ Chl_4$.

Die Bildung besteht also darin, dass das Hydratwasser im Weingeist zerlegt, der Wasserstoff mit der Hälfte Chlor sich verbindet, während der Sauerstoff die Stelle von diesem Chlor einnimmt.

1 At. Weingeist

1 At. Aether		1 At. Wasser
	O	H_2
$C_2\ O_2\ Chl_2$	+	Chl_2

1 At. Chlorkohlenoxyd.

Darstellung. In einen mit Chlorkohlenoxyd gefüllten Ballon wird etwas absoluter Weingeist gebracht. Ist die Einwirkung beendigt, so wird die vorhandene Chlorwasserstoffsäure durch Hineinblasen von Luft herausgetrieben. Die im Ballon vorkommende Flüssigkeit wird mit 2 Th. Wasser geschüttelt. Der Aether fällt zu Boden in Gestalt einer öligen Flüssigkeit, welche über Chlorcalcium und Bleioxyd destillirt wird.

Eigenschaften. Der Aether ist flüssig, farblos und ohne Wirkung auf Lakmus. Er kocht bei 94 ^{0} und besitzt bei 15 ^{0} ein spez. Gewicht von 1,133. Er brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch ist sehr angenehm, wenn er mit vieler Luft gemengt ist; für sich aber ist das Gas erstickend und im hohen Grade zu Thränen reizend.

Zersetzungen. 1) Wird der Oxychlorocarbonäther mit warmem Wasser zusammengebracht, so wird er zersetzt, und das Wasser enthält freie Säure.

2) Mit Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure in grosser Menge, bei höherer Temperatur wird die Säure geschwärzt, unter Entwicklung brennbarer Gase.

3) Wird der Oxychlorocarbonäther mit Salmiakgeist in Berührung gebracht, so entsteht eine heftige Reaction; die Mischung kommt ins Kochen, und öfters entsteht eine Verpuffung. Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so verschwindet der Aether gänzlich; es entsteht Salmiak und Aethercarboamid.

1 At. Oxychlorocarbonäther .		C_6	H_{10}	O_4	Chl_2	
2 » Ammoniak	N_4		H_{12}			
	N_4	C_6	H_{22}	O_4	Chl_2	

bilden:

1 At. Aethercarboamid . . .	N_2	C_6	H_{14}	O_4	
1 » Salmiak	N_2		H_8		Chl_2
	N_4	C_6	H_{22}	O_4	Chl_2.

Aethercarboamid.

Urethan.

$N_2\ C_6\ H_{14}\ O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 89,88. $O = 100$. 1122,90.

100 Theile N 15,7. C 40,8. H 7,7. O 35,8.

			Sp. Gew.
12	Maass	Kohlengas	5,0592
14	»	Wasserstoffgas	0,9632
4	»	Sauerstoffgas	4,4104
2	»	Stickstoffgas	1,9534
= 4	»	Aethercarboamidgas .	12,3862.

$$1 \text{ Maass Aethercarboamidgas} = \frac{12{,}3862}{4} = 3{,}096.$$

Das Aethercarboamid ist von *Dumas* entdeckt und analysirt worden. Das spez. Gewicht des Gases fand er zu 3,14. (Pogg. Ann. XXXI. 647.)

Darstellung. Um das Aethercarboamid zu erhalten, wird das Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Oxychlorocarbonäther im luftleeren Raume bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einer vollkommen trocknen Retorte in einem Oelbade destillirt. Die neue Substanz geht als eine farblose Flüssigkeit über und erstarrt zu einer blättrigen wallrathähnlichen Masse. Trübt die wässerige Lösung dieser Substanz Silberlösung, so wird die Destillation bei mässiger Temperatur wiederholt.

Eigenschaften. Aethercarboamid ist weiss, schmilzt unter 100° und destillirt bei 180° ohne Veränderung über. Es ist in Wasser leicht löslich und fällt nicht die Silbersalze; auch in Weingeist löslich. Ausgezeichnet ist das Krystallisationsbestreben dieser Verbindung, und übertrifft nach *Dumas* in dieser Beziehung alle bekannte Substanzen.

Ueber die Zusammensetzung des Oxychlorocarbonäthers und des Aethercarboamids.

Wie bereits angegeben wurde, lässt sich der genannte Aether zusammengesetzt betrachten aus Aether und Chlorkohlenoxyd (C_2 O_3 Chl_2). Leider hat aber *Dumas* die Zersetzungsprodukte nicht untersucht, welche entstehen, wenn der Aether mit warmem Wasser behandelt wird. Das Wasser soll stark sauer werden; ob sich aber Kohlensäure entwickelt und Weingeist gebildet werde, oder ob Aetherkohlensäure und Salzsäure entstehen, darüber geben die Versuche von *Dumas* keine Auskunft; es ist jedoch klar, dass nur diese über die eigentliche Natur der Substanz Aufschluss geben können. Das Gleiche gilt auch für das Aethercarboamid.

1) Werden beide Verbindungen mit dem Chlorbenzoyl und dem Benzamid verglichen, so ergiebt sich eine auffallende Analogie, so dass nach der Benzoyltheorie angenommen werden könnte, der Oxychlorocarbonäther bestehe aus einem ternären Radical = (C_6 H_{10} O_4) + Chl_2, oder nach der Benzintheorie aus C_4 H_{10} + C_2

(O_4 Chl_2). Auch die Bildung des Aethercarboamids aus dem Oxychlorocarbonäther kommt ganz mit der Bildung des Benzamids aus dem Chlorbenzoyl überein. Aethercarboamid wäre nach der Benzoyltheorie eine Verbindung von (C_6 H_{10} O_4) + N_2 H_4. Betrachtet man das Benzamid als Cyanverbindung, so wäre Aethercarboamid zusammengesetzt aus: (S. 215.)

	1 At.	Cyan	$N_2 C_2$
	2 »	Wasser	$H_4\ O_2$
	1 »	unbekannte Substanz	$C_4\ H_{10}\ O_2$
=	1 »	Aethercarboamid .	$N_2\ C_6\ H_{14}\ O_4$.

2) Auch mit dem Cyanäther (S. 260) lässt sich das Aethercarboamid vergleichen. Ist das Aethercarboamid einfach cyansaurer Aether, so ist der eigentliche Cyanäther doppelt cyansaurer Aether.

	1 At.	Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
	1 »	Cyansäure . . .	$N_2\ C_2\ O$
	2 »	Wasser	$H_4\ O_2$
=	1 »	Aethercarboamid .	$N_2\ C_6\ H_{14}\ O_4$.

	1 At.	Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
	2 »	Cyansäure	$N_4\ C_4\ O$
	3 »	Wasser	$H_6\ O_3$
=	2 »	Cyanäther	$N_4\ C_8\ H_{16}\ O_6$.

Oder:

	1 At.	Cyanursäure . . .	$N_3\ C_3\ H_3\ O_3$
+	1½ »	Weingeist	$C_6\ H_{18}\ O_3$
=	1½ »	Aethercarboamid .	$N_3\ C_9\ H_{21}\ O_6$.
	2 At.	Cyanursäure . . .	$N_6\ C_6\ H_6\ O_6$
+	1½ »	Weingeist	$C_6\ H_{18}\ O_3$
=	1½ »	Cyanäther . . .	$N_6\ C_{12}\ H_{24}\ O_9$.

3) Das Aethercarboamid lässt sich ferner betrachten als:

	1 At.	wasserfreies kohlensaures Ammoniak	$N_2\ C\ H_6\ O_2$
+	1 »	kohlensaurer Kohlenwasserstoff . .	$C_5\ H_8\ O_2$
			$N_2\ C_6\ H_{14}\ O_4$.

$$= (C\ O_2 + N_2\ H_6) + (C\ O_2 + C_4\ H_8).$$

Ebenso als eine Verbindung von Kohlensäureäther mit Carboamid.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{1 At. Aether} \ldots\ldots \quad C_4\,H_{10}\,O \\ \text{1 » Kohlensäure} \ldots \quad C \quad O_2 \end{array} \right.$

+

$\left\{ \begin{array}{l} \text{1 » Amid} \ldots\ldots \quad N_2 \quad H_4 \\ \text{1 » Kohlenoxyd} \ldots \quad C \quad O \end{array} \right.$

= 1 » Aethercarboamid . $N_2\,C_6\,H_{14}\,O_4$.

Ferner als eine Verbindung von Harnstoff mit kohlensaurem Aether.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{2 At. Aether} \ldots\ldots \quad C_8\,H_{20}\,O_2 \\ \text{2 » Kohlensäure} \ldots \quad C_2 \quad O_4 \end{array} \right.$

+

1 » Harnstoff. $N_4\,C_2\,H_8\,O_2$

= 2 » Aethercarboamid . $N_4\,C_{12}\,H_{28}\,O_8$.

Auch als wasserfreies milchsaures Ammoniak oder als chloroxalsaurer ($C_2\,O_3 + Chl_2$) Aether etc. etc.

Aetherschwefelkohlenstoffsäure.

Xanthogensäure.

$C_4\,H_{10}\,O + 2\,C\,S_2$.

Für sich $C_4\,H_{10}\,O + 2\,C\,S_2 + aq$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 114,241. $O = 100$. 1425,679.

100 Theile C 32,169. H 4,377. S 56,440. O 7,014.

Die Xanthogensäure ist von *Zeise* entdeckt und analysirt worden. (Pogg. Ann. XXXII. 305. ibid. XXXV. 492.) *Liebig* und *Pelouze* (Annal. der Pharm. XIX. 260.)

Bildung. Xanthogensäure bildet sich, wenn eine weingeistige Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht wird, in Verbindung mit Kali.

Darstellung. Zu einer Auflösung von Kali in wasserfreiem Weingeist wird nach und nach so viel Schwefelkohlenstoff, in Weingeist gelöst, gesetzt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist. Wird die Auflösung verdunstet, so krystallisirt in Nadeln ein Salz heraus, welches aus Aetherschwefelkohlenstoffsäure und aus Kali besteht. Um die Säure zu erhalten, wird eine concentrirte Auflösung des Salzes in einem hohen Cylinderglase mit Salzsäure versetzt, und dann allmählig 3—4mal so viel zugesetzt, oder so viel, dass die Säure sich als ölige Flüssigkeit absetzt. Hierauf wird ohngefähr noch 50mal so viel sehr kaltes Wasser hinzugefügt, um das Chlorkalium und die Salzsäure wegzunehmen.

Eigenschaften. Die Aetherschwefelkohlenstoffsäure ist ölig, farblos, von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser; sie röthet und bleicht Lakmus.

Zersetzungen. Wird die Säure einer Temperatur von 24° ausgesetzt, so zerfällt sie unter Wärmeentwicklung in Weingeist und Schwefelkohlenstoff. Werden die Salze einer trocknen Destillation unterworfen, so entwickeln sie Schwefeläthyl — Schwefelwasserstoff, Thialöl etc.

Aetherschwefelkohlenstoffsaure Salze.

Mit den Salzbasen bildet die Säure Salze. Das Natronsalz lässt sich wie das Kalisalz bereiten. Die Verbindungen mit den Metalloxyden können grösstentheils dargestellt werden, wenn die Metallsalze, in Wasser gelöst, mit einer Auflösung des Kalisalzes zersetzt werden. Wird zu einer weingeistigen Lösung des Kalisalzes eine weingeistige Lösung von essigsaurem Blei gesetzt, so scheidet sich ätherschwefelkohlenstoffsaures Bleioxyd krystallinisch aus.

Ueber die Zusammensetzung der Aetherschwefelkohlenstoffsäure.

Dass in der Aetherschwefelkohlenstoffsäure wirklich Aether und Schwefelkohlenstoff mit einander verbunden seien, sollte aus der Zersetzung der Säure in Alkohol und Schwefelkohlenstoff gefolgert werden können. Der Schwefelkohlenstoff hat dieselbe Zusammensetzung wie die Kohlensäure, wenn der Schwefel statt Sauerstoff gesetzt wird, und die Säure würde dann der Aetherkohlensäure entsprechen. Gegen diese Ansicht lassen sich jedoch einige gegründete Einwendungen machen; nach derselben sind ätherschwefelkohlenstoffsaure Salze Verbindungen von $(C_4 H_{10} O + C S_2) + (Ra O + C S_2)$; also 2 Sauerstoffbasen mit einer Schwefel-haltigen Säure. Aehnliche Erscheinungen sind keine bekannt. *Zeise* vermuthet daher, dass durch die Einwirkung des Kalis auf Weingeist und Schwefelkohlenstoff eine eigenthümliche Sauerstoffsäure gebildet werde, welche dieselbe Quantität Elementartheile besitze, wie 1 At. Aether, 2 At. Schwefelkohlenstoff und 1 At. Wasser, und dass durch Zersetzung derselben erst Weingeist und Schwefelkohlenstoff gebildet werde; er betrachtet daher die Salze als Sauerstoffsalze. In den Salzen wäre dann der Sauerstoffgehalt der Basis gleich dem der Säure. Es konnte jedoch auch diese Säure bestehend aus $C_6 H_{10} + O S_4$ + aq. betrachtet und angenommen werden, dass 4 At. Schwefel 4 At. Sauerstoff vertreten.

Aetherchlorplatinsäure.

Entzündliches Chlorplatin.

$C_4 H_{10} O + Pl_2 Chl_4$. ?

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 306,12. $O = 100$. 3819,95.

100 Theile: Aether 12,25. $Pl_2 Chl_4$ 87,75.

Die Aetherchlorplatinsäure ist von *Zeise* entdeckt worden. (Pogg. Ann. XXI. 498.) Aus der Analyse der Verbindung der Säure mit Chlorkalium berechnete *Zeise* für die Aetherchlorplatinsäure die Formel C_4 H_8 + Pl_2 Chl_4. Hierauf zeigte *Liebig*, dass aus den Resultaten von *Zeise* sich die oben gegebene Formel berechnen lasse, und dass diese sogar besser mit den gefundenen Resultaten übereinstimme. (Pogg. Ann. XXXI. 331.) *Zeise* suchte hierauf seine frühere Ansicht zu vertheidigen, und durch genaue Versuche darzuthun, dass die Verbindung nur aus C_4 H_8 + Pl_2 Chl_4 bestehen könne. (ibid. XXXX. 234.) *Liebig* hat jedoch von Neuem zu beweisen gesucht, dass aus den Analysen von *Zeise* dessen Formel nicht hervorgehe, und dass statt der Formel C_4 H_{10} O + Pl_2 Chl_4 noch besser C_4 H_6 Chl_2 + Pl_2 Chl_2 gesetzt werden könne. (Annal. der Pharm. XXIII. 12—42.) Jedenfalls ist der fragliche Gegenstand als noch nicht vollständig beantwortet anzusehen, und ohne sich für die eine oder die andere Ansicht auszusprechen, folgen hier die analytischen und berechneten Resultate des Kalisalzes nach *Zeise* und *Liebig*.

Zeise's Analyse.		*Zeise*'s berechnete Formel.	*Liebig*'s Formel C_4 H_{10} O + Pl_2 Chl_4.	*Liebig*'s Formel C_4 H_6 Chl_2 + Pl_2 Chl_2.
		Atome.	Atome.	Atome.
Pl.	52,9190	2 = 53,1572	2 = 51,89	2 = 53,300
Ka.	10,6100	1 = 10,5584	1 = 10,33	1 = 10,586
Chl.	28,6400	6 = 28,6193	6 = 27,93	6 = 28,696
C.	6,4000	4 = 6,5892	4 = 6,44	4 = 6,607
H.	1,0708	8 = 1,0758	10 = 1,31	6 = 0,809
O	—	—	1 = 2,10	—
	99,6398.	99,9999.	100,00.	99,998.

Es lässt sich nicht läugnen, dass *Zeise*'s Formel am meisten mit der Analyse übereinstimmt. Sehr wahrscheinlich ist auch die Annahme, dass die Bestandtheile auf ähnliche Weise verbunden seien, wie bei der Xanthogensäure angegeben wurde; gegen die Formel *Liebig*'s, nach welcher Aether in der Verbindung vorkommt, spricht der Umstand, dass durch Zersetzung kein Weingeist gebildet werden kann. Auch ist nicht wahrscheinlich, dass Chlormetalle mit Oxyden verbunden sind. Für die zweite *Liebig*'sche Formel spricht die gleichzeitige Bildung von Aldehyd und mehrere von *Liebig* (l. c.) mitgetheilte Thatsachen; jedoch hat auch schon *Zeise* die Vermuthung ausgesprochen, dass die Verbindung aus Chlorkohlen-

wasserstoff und Chlorplatin bestehen könne. (Pogg. Ann. XXI. 310.) Ueber die letztere Formel s. Acetyl.

Bildung. Bei der Einwirkung des Chlorplatins auf Weingeist. Zugleich entsteht noch Aldehyd. *Zeise.* (Pogg. Ann. XXXX. 251.)

Darstellung. Gewöhnliches Chlorplatin wird in dem 6fachen Gewicht Alkohol von 0,823 spez. Gewicht gelöst, und die Lösung bis auf $^1/_6$ Rückstand abdestillirt; dabei entwickelt sich etwas Aether und Chlorwasserstoffsäure. Die braune rückständige Flüssigkeit wird, wenn sich Platinschwarz abgesetzt haben sollte, von demselben abgegossen und $^2/_{11}$ von dem angewandten Gewichte Chlorplatin Salmiak hinzugefügt. Durch Abdampfen werden Krystalle gewonnen, welche aus Aetherplatinsäure und Salmiak bestehen. Diese werden durch Umkrystallisiren gereinigt, indem die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet wird. Zu einer sehr concentrirten Lösung dieses Salzes wird so lange eine concentrirte Lösung von Chlorplatin gesetzt, als noch ein Niederschlag von Platinsalmiak erfolgt. Hierauf wird filtrirt und die Lösung im luftleeren Raume abgedampft. Was zurückbleibt, ist Aetherchlorplatinsäure, gemengt mit kleinen Antheilen Platinsalmiak.

Eigenschaften. Die Aetherchlorplatinsäure ist im trocknen Zustand blass citronengelb, wird aber, besonders vom Lichte, braun und dann schwarz. An der Luft zieht sie keine Feuchtigkeit an, und ist überhaupt schwer in Wasser löslich. Auch in Alkohol ist sie schwierig löslich, wenn nicht etwas freie Säure zugegen ist. Die Lösungen haben eine gelbe Farbe. Sie brennt, wenn sie auf freiem Feuer erhitzt wird.

Zersetzungen. 1) Die wässerige Lösung wird beim Erhitzen schnell trübe, und setzt metallisches Platin ab; dabei entwickelt sich eine grosse Menge brennbares Gas, wahrscheinlich Kohlenwasserstoff. Die Flüssigkeit, welche überdestillirt, enthält aber weder Alkohol noch Aether; dagegen Salzsäure. Auch von selbst, besonders bei Zutritt von Licht, zersetzt sich die wässerige Lösung, und wird durch Absetzen einer braunen schleimigen Materie fast farblos. Bei Vorhandensein von freier Salzsäure wird jedoch die Lösung selbst durchs Sieden nicht zersetzt.

2) Der trocknen Destillation unterworfen, giebt die Aetherplatinsäure unter mässigem Aufbrausen viel Gas, bestehend aus Kohlenwasserstoff und Chlorwasserstoff; als Rückstand bleibt eine schwarze Masse, welche durch Verbrennen an der Luft metallisches Platin hinterlässt.

3) Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in die Lösung der Aetherchlorplatinsäure getröpfelt, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag von Chlorsilber; die vom Nieder-

schlag getrennte Flüssigkeit wird nach einiger Zeit trübe, und es setzt sich Platinschwarz ab. Wird, wenn kein Chlorsilber mehr gefällt wird, rasch filtrirt, und die filtrirte Flüssigkeit erwärmt, so wird das Platin vollständig gefällt; in der klaren Flüssigkeit bringt sodann Silberlösung von Neuem einen Niederschlag hervor. Hieraus erhellt, sagt *Zeise*, dass in dieser Verbindung ein Theil des Chlors auf gleiche Weise wie in den Chlormetallen enthalten ist, ein anderer Theil aber auf die Art, wie in den organischen Chlorverbindungen, in denen erst nach ihrer Zerstörung der Chlorgehalt zu entdecken ist.

4) Wird zu der Lösung der Aetherchlorplatinsäure Kali gesetzt, so fällt nach einigen Tagen eine braungraue, schleimige Masse zu Boden. Aehnlich wirkt auch die Bittererde.

5) Wird metallisches Kupfer in die Lösung der Säure gestellt, so wird eine schwarze Substanz niedergeschlagen; diese verpufft beim Erhitzen und hinterlässt metallisches Platin. Quecksilber verhält sich ebenso, zugleich wird gelindes Aufbrausen und bisweilen der Geruch nach Aether bemerkt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit eine schwarze Farbe annimmt. Wird derselbe schnell im luftleeren Raume getrocknet, so verpufft er unter Funkenwerfen.

Verbindungen. Die Aetherchlorplatinsäure giebt mit Salmiak, Chlorkalium und mit Ammoniak Verbindungen. Die Verbindung mit Ammoniak wird erhalten, wenn zu einer Auflösung der Säure reines Ammoniak gesetzt wird; sie fällt dann als ein gelbes Pulver zu Boden. Die Verbindungen mit Salmiak und Chlorkalium sind krystallisationsfähig und in Wasser schwierig löslich. Wie die Verbindungen zu betrachten sind, lässt sich nicht genau angeben. (S. oben.)

Aether und organische Säuren.

Die organischen Säuren scheinen sich alle mit dem Aether verbinden zu können. Einige vereinigen sich in 2 Verhältnissen zu neutralen und sauren Verbindungen, so die Kleesäure, die Weinsäure, Traubensäure. Die meisten jedoch gehen nur eine Verbindung mit dem Aether ein. Die Verbindungen bilden sich theils durch Destillation oder Digestion der reinen Säure mit absolutem Weingeist, theils durch Zersetzung der Aetherschwefelsäure oder ätherschwefelsauren Salze mit den organischen Säuren oder mit den Salzen derselben (S. 149). Wird dem Gemenge von Weingeist und der organischen Säure etwas Schwefelsäure zugesetzt, so geht die Vereinigung des Aethers mit den organischen

Säuren viel schneller von Statten, als ohne Zusatz der Schwefelsäure; ohne Zweifel, weil durch die letztere zuerst Aetherschwefelsäure gebildet wird. So entsteht Essigäther durch Destillation von trocknem, essigsaurem Bleioxyd mit Weingeist und Schwefelsäure, deren Quantität grösser ist, als zur Zersetzung des essigsauren Bleioxyds erforderlich.

Nach *Malaguti* (Annal. der Pharm. XXIV. 40—43) sollen die Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren durch Einwirkung des Chlors auf ähnliche Weise zerlegt werden, wie der Aether (S. 415); und die in der Aetherverbindung vorkommende organische Säure soll sich mit dem zersetzten Aether $= C_4\ H_6\ O\ Chl_4$ vereinigen. Es ist beim Aether angegeben worden, dass sich die letzte Verbindung als wasserfreie Essigsäure betrachten lasse, in welcher 2 At. Sauerstoff durch 4 At. Chlor vertreten seien. Nach dieser Ansicht wären die neuen Verbindungen, welche durch Zersetzung des Chlors erhalten werden, aus 2 Säuren zusammengesetzt. Durch Zersetzung mit Kali entsteht Chlorkalium, essigsaures Kali und ein anderes, der in Verbindung mit Aether vorkommenden Säure entsprechendes, Kalisalz. Bei Einwirkung des Chlors auf Oenanthäther wird auch die Oenanthsäure zersetzt.

Werden die Aetherverbindungen mit Kalihydrat längere Zeit in Berührung gelassen, so entstehen, besonders schnell, wenn das Kali in Weingeist gelöst war, Weingeist und ein Kalisalz. Wie das Kali wirken auch die übrigen Alkalien. Z. B.

	Kleeäther.		
1 At. kleesaures Kali.	1 At. Kleesäure 1 » Kali	1 At. Aether 1 » Wasser	1 At. Weingeist.
	1 At. Kalihydrat.		

Aether und Kleesäure.

Aether giebt mit Kleesäure 2 Verbindungen. Die eine besteht aus 1 At. Aether und 1 At. Kleesäure, die andere enthält 2 At. Kleesäure und 1 At. Wasser. Die neutrale Verbindung wird Kleeäther und die saure Aetherkleesäure genannt.

Kleeäther.

Einfach kleesaurer Aether. Aether oxalicus.

$C_4\ H_{10}\ O + C_2\ O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 73,802. $O = 100$. 921,02.
100 Theile: Aether 50,83. $C_2\ O_3$ 49,17.

			Sp. Gew.
1 Maass	Aethergas . .		2,5809
+ 1	»	Kleesäuregas .	2,4976
= 1	»	Kleeäthergas .	5,0785.

Der Kleeäther wurde von *Dumas* untersucht (Ann. de chim. et de phys. LIV. 225). Das spez. Gewicht des Gases wurde zu 5,07 gefunden. Wird das Kohlenoxydgas als das Radical der Kleesäure betrachtet, so würde, wenn das spez. Gewicht des Kleeäthergases = 2,4976 ist, das Gas der Kleesäure aus:

			Sp. Gew.
2 Maass	Kohlenoxydgas		1,9452
+ ½	»	Sauerstoffgas .	0,5513
= 1	»	Kleesäuregas .	2,4965

zusammengesetzt sein. Wird hingegen das spez. Gewicht des Kleesäuregases = 4,9952 gesetzt, so ist das Kleeäthergas aus:

			Sp. Gew.
2 Maass	Aethergas . .		5,1618
1	»	Kleesäuregas .	4,9952
= 2	»	Kleeäthergas .	10,1570

$$1 \text{ Maass Kleeäthergas} = \frac{10{,}1570}{2} = 5{,}078$$

zusammengesetzt.

Darstellung. 1 Theil Kleesäurehydrat (verwitterte Kleesäure) und 6 Theile wasserfreier Weingeist werden in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein Thermometer geht, so lange destillirt, bis die Temperatur auf 140 ° gestiegen; ist dieser Moment eingetreten, so werden nochmals 6 Theile Weingeist hinzugesetzt, und so lange destillirt, bis die Temperatur auf 160 ° gestiegen ist. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Kleeäther besteht, wird zur Entfernung der freien Kleesäure mehrmals mit Wasser geschüttelt, dann mit Bleioxyd versetzt und destillirt. Ist die Temperatur auf 180 ° gestiegen, so wird die Vorlage gewechselt; was nun überdestillirt, ist reiner Kleeäther. 2 Theile Kleesäure geben 1 Theil Aether. Schon *Bauhof* hat sich der reinen Kleesäure zur Darstellung des Kleeäthers bedient; später wurde jedoch allgemein ein Gemenge von Kleesalz, Weingeist und Schwefelsäure einer Destillation unterworfen, eine Methode, welche nie ein reines Produkt liefern konnte, weil der Kleeäther bei der Temperatur siedet, bei welcher die vorhandene Aetherschwefelsäure in schwefelsaures Weinöl etc. zerlegt wird. *Mitscherlich* hat die Methode von *Bauhof* verbessert, und in seinem Lehrbuch der Chemie S. 144 die angegebene

Vorschrift mitgetheilt, welche, wie eigne Versuche gezeigt haben, jeder andern bei weitem vorzuziehen ist.

Eigenschaften. Der reine Kleeäther stellt eine ölartige, farblose Flüssigkeit dar, von aromatischem Geruch und eigenthümlich süsslich-bitterm Geschmack. Sein spez. Gewicht beträgt 1,093. Er ist in Wasser wenig löslich, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether.

Zersetzungen. 1) Der Kleeäther zersetzt sich sehr leicht, wenn er mit Wasser in Berührung kommt, in Kleesäure und Weingeist. Besonders schnell erfolgt die Zerlegung beim Kochen und bei Vorhandensein von Alkalien.

2) Wird zu einer Auflösung von Kleeäther in Weingeist halb soviel in Weingeist gelöstes Kali hinzugesetzt, als nöthig ist, um die im Kleeäther vorkommende Kleesäure zu sättigen, so fällt ein Salz zu Boden, welches aus ätherkleesaurem Kali besteht, während zugleich Weingeist gebildet wird.

$$\begin{array}{ll}
\text{2 At. Kleeäther} & 2\,(C_4\,H_{10}\,O) + 2\,C_2\,O_3 \\
\text{1 » Kalihydrat} & K + aq. \\
\hline
 & 2\,(C_4\,H_{10}\,O) + 2\,C_2\,O_3 + K + aq. \\
\text{bilden:} & \\
\text{1 At. Weingeist} & C_4\,H_{10}\,O + aq. \\
\text{1 » ätherkleesaures Kali} & C_4\,H_{10}\,O + 2\,C_2\,O_3 + K \\
\hline
 & 2\,(C_4\,H_{10}\,O) + 2\,C_2\,O_3 + K + aq.
\end{array}$$

3) Wird der Kleeäther mit einer wässerigen Auflösung von Ammoniak geschüttelt, so entsteht Oxamid und Weingeist. (S. 6.)

$$\begin{array}{ll}
\text{1 At. Kleeäther . .} & C_6\,H_{10}\,O_4 \\
\text{1 » Ammoniak .} & N_2\,H_6 \\
\hline
 & N_2\,C_6\,H_{16}\,O_4 \\
\text{bilden:} & \\
\text{1 At. Oxamid . .} & N_2\,C_2\,H_4\,O_2 \\
\text{1 » Weingeist . .} & C_4\,H_{12}\,O_2 \\
\hline
 & N_2\,C_6\,H_{16}\,O_4.
\end{array}$$

4) Wird Kleeäther mit wasserfreiem Ammoniak zusammengebracht mit der Vorsicht, dass es nicht im Ueberschuss angewandt wird, so entsteht Aetheroxamid und Weingeist.

$$\begin{array}{ll}
\text{2 At. Kleeäther . .} & C_{12}\,H_{20}\,O_8 \\
\text{1 » Ammoniak .} & N_2\,H_6 \\
\hline
 & N_2\,C_{12}\,H_{26}\,O_8 \\
\text{bilden:} & \\
\text{1 At. Aetheroxamid} & N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6 \\
\text{1 » Weingeist . .} & C_4\,H_{12}\,O_2 \\
\hline
 & N_2\,C_{12}\,H_{26}\,O_8.
\end{array}$$

5) Wird Kalium mit Kleeäther behandelt, so entwickelt sich Kohlenoxydgas in grosser Menge, zugleich entsteht Kohlensäureäther und eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Substanz.

Aetherkleesäure.

$C_4\ H_{10}\ O + 2\ C_2\ O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 109,803. $O = 100$. 1373,89.

100 Theile: Aether 34,20. $C_2\ O_3$ 65,80.

Die Aetherkleesäure wurde von *Mitscherlich* entdeckt. (Dessen Lehrbuch S. 590.)

Darstellung. Kleeäther wird in wasserfreiem Weingeist gelöst. Zu der Lösung wird soviel Kalihydrat, ebenfalls in wasserfreiem Weingeist gelöst, hinzugefügt, als nöthig ist, die Hälfte der im Kleeäther vorkommenden Kleesäure zu sättigen. Es scheidet sich ätherkleesaures Kali aus, welches mit wasserfreiem Weingeist, in welchem es fast ganz unlöslich ist, ausgewaschen wird. Das ätherkleesaure Kali wird in wasserhaltigem Weingeist gelöst. Enthält dasselbe noch kleesaures Kali beigemengt, so bleibt dieses bei der Auflösung ungelöst zurück. Die Lösung des ätherkleesauren Kalis wird durch Schwefelsäure zersetzt; schwefelsaures Kali scheidet sich aus und die Aetherkleesäure bleibt in der Auflösung.

Eigenschaften. Wird die Auflösung der Aetherkleesäure abgedampft, entweder auf dem Wasserbade oder im luftleeren Raume, so wird sie zersetzt. Es bildet sich Weingeist und es entstehen Krystalle von Kleesäure.

Aetherkleesaure Salze.

Das ätherkleesaure Kali kann bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die ätherkleesauren Salze werden sehr leicht zersetzt. Werden sie mit Salzbasen behandelt, so entstehen Weingeist und kleesaure Salze.

Wird zu wässeriger Aetherkleesäure Baryt oder Kalk gebracht, so entstehen ätherkleesaure Salze, welche durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden können. Werden andere Basen, z. B. Kupferoxyd, mit der Säure in Berührung gebracht, so zerlegt sie sich; es entstehen kleesaure Salze. Das Gleiche findet statt, wenn ätherkleesaures Kali, in Wasser gelöst, mit den Auflösungen verschiedener Metallsalze erwärmt wird.

Aetheroxamid.

Oxamethan.

$N_2\ C_8\ H_{14}\ O_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 118,26. $O = 100$. 1475,888.

100 Theile N 15,129. C 26,129. H 7,465. O 51,275.

	1 At. Kleeäther . . .		$C_6\ H_{10}\ O_4$
+	1 » Oxamid	N_2	$C_2\ H_4\ O_2$
=	1 » Aetheroxamid .	N_2	$C_8\ H_{14}\ O_6$

Oder:

	1 At. Aetherkleesäure .		$C_8\ H_{10}\ O_7$
+	1 » Ammoniak . . .	N_2	H_6
=		N_2	$C_8\ H_{16}\ O_7$
—	1 » Wasser		$H_2\ O$
=	1 » Aetheroxamid .	N_2	$C_8\ H_{14}\ O_6$.

Das Aetheroxamid wurde von *Dumas* entdeckt (Pogg. Ann. XII. 449) und analysirt. Auch von *Mitscherlich* analysirt (ibid. XXXIII. 333).

Bildung. Das Aetheroxamid bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf überschüssigen Kleeäther. Wie aus den Formeln hervorgeht, kann das Aetheroxamid als eine Verbindung von Kleeäther mit Oxamid, oder auch als eine Amidverbindung der Aetherkleesäure, welche 1 At. Sauerstoff verloren hat, angesehen werden. In Beziehung auf die Zusammensetzung dieser Substanz gilt das Gleiche, was S. 6 gesagt worden ist.

Darstellung. 1) Zu einer Auflösung von Kleeäther in Weingeist wird vorsichtig Ammoniak in kleinen Quantitäten gefügt, bis sich Oxamid niederschlägt. In der Auflösung bleibt das Aetheroxamid, welches durch gelindes Abdampfen der Lösung in schönen Krystallen erhalten werden kann. 2) Oxaläther wird mit Weingeist zusammengebracht, welcher mit Ammoniak gesättigt ist.

Eigenschaften. Das Aetheroxamid krystallisirt in glänzenden, fettig aussehenden, farblosen Blättchen, welche bei 100° schmelzen und bei 220° kochen. Es ist sublimirbar und löst sich in Alkohol unverändert selbst in der Wärme auf. In Wasser schwierig löslich.

Zersetzungen. 1) Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt; es entstehen Weingeist und saures kleesaures Ammoniak.

	1 At. Aetheroxamid .	N_2	$C_8\ H_{14}\ O_6$
+	2 » Wasser		$H_4\ O_2$
		N_2	$C_8\ H_{18}\ O_8$

bilden:

	1 At. Weingeist . . .		$C_4\ H_{12}\ O_2$
{	2 » Kleesäure . . .		$C_4\ O_6$
{	1 » Ammoniak . .	N_2	H_6
		N_2	$C_8\ H_{18}\ O_8$.

2) Aetheroxamid und wässeriges Ammoniak bilden kleesaures Ammoniak und Weingeist.

3) Werden Bleioxyd- oder Kalksalze längere Zeit mit Aetheroxamid gekocht, so fällt kleesaures Salz zu Boden, während Weingeist entweicht.

A m e i s e n ä t h e r.

Einfach ameisensaurer Aether. Aether formicus.

$C_4\ H_{10}\ O + C_2\ H_2\ O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 74,802. $O = 100$. 933,50.

100 Theile: Aether 50,15. $C_2\ H_2\ O_3$ 49,85.

		Sp. Gew.
1	Maass Aethergas . . .	2,5809
+ 1	» Ameisensäuregas .	1,6539
= 2	» Ameisenäthergas .	4,2348.

$$1 \text{ Maass Ameisenäthergas} = \frac{4,2348}{2} = 2,1174.$$

Der Ameisenäther wurde von *Liebig* analysirt. Bei der hypothetischen Bestimmung des spez. Gewichts des Gases wurden die Betrachtungen von *Berzelius* über die Zusammensetzung der Ameisensäure zu Grunde gelegt (Pogg. Ann. XXXXII. 442), nach welchen die Ameisensäure aus 1 Volumen Formyl- (C H) und $1^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas besteht.

Darstellung. Am reinsten wird der Ameisenäther gewonnen, wenn gleiche Theile wasserfreier Weingeist und möglichst starke Ameisensäure destillirt und das Uebergegangene mehrmals in die Retorte zurück gegossen wird. Wird das Destillat mit Kali geschüttelt, so scheidet sich der Ameisenäther ab. In grosser Menge wird er nach *Döbereiner's* Vorschrift gewonnen: 7 Theile vollkommen trocknes ameisensaures Natron, 10 Theile Schwefelsäure und 6 Theile Weingeist von 90 % werden in einer Retorte, welche schon vorher mit der Vorlage und einem Abkühlungsapparate verbunden war, so schnell als möglich mit einander gemischt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure wird jedoch eine grosse Menge Ameisensäure zersetzt, desshalb findet eine starke Gasentwicklung statt. Bei der Wärme, welche durch die erste Einwirkung erregt wird, destillirt der Ameisenäther grösstentheils über. Durch Behandlung mit Chlorcalcium wird er wasserfrei erhalten.

Eigenschaften. Der Ameisenäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit, besitzt einen angenehmen Geruch nach Pfirsichkernen und einen ähnlichen Geschmack. Sein spez. Gewicht ist bei 18° 0,9187, und der Siedpunkt liegt (bei 27 '', 7 ''' Barometerstand) bei 56°.

9 Theile Wasser von 18° lösen 1 Theil Aether auf. Mit Weingeist und Aether ist er in allen Verhältnissen mischbar.

Zersetzungen. In Berührung mit Wasser wird der Ameisenäther sehr leicht zerlegt. Aus diesem Grunde muss er in wohlverschlossenen Gefässen über Chlorcalcium aufbewahrt werden.

Mit Ammoniak bildet der Ameisenäther keine dem Oxamid entsprechende Verbindung.

Aether und Weinsäure.

Die Weinsäure bildet mit dem Aether 2 Verbindungen: Weinäther und Aetherweinsäure.

Weinäther.

Einfach weinsaurer Aether. Aether tartaricus.

$C_4\ H_{10}\ O + C_4\ H_4\ O_5$. ?

Weinäther ist kaum bekannt; ja seine Existenz ist sogar noch sehr zweifelhaft geworden, besonders nach den Untersuchungen von *Guerin-Varry*. Nach *Thenard* werden 7 Theile Weingeist, 6 Theile Weinsäure und 2 Theile Schwefelsäure so lange destillirt, bis etwas Aether erscheint; der syrupartige Rückstand wird mit Wasser verdünnt, mit Kali genau neutralisirt und abgedampft. Aus der abgedampften Masse wird mit kaltem Weingeist der Aether ausgezogen, und aus der weingeistigen Lösung durch Abdampfen der Weinäther gewonnen.

Eigenschaften. Der Weinäther ist braun, in der Kälte syrupartig; geruchlos, schmeckt schwach bitter, ekelerregend, nicht sauer.

Zersetzungen. Giebt mit Kali Weingeist und weinsaures Kali.

Aetherweinsäure.

Saurer weinsaurer Aether.

In Verbindung mit Basen $C_4\ H_{10}\ O + 2\ (C_4\ H_4\ O_5)$.
Für sich $C_4\ H_{10}\ O + 2\ (C_4\ H_4\ O_5) +$ aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 170,643. $O = 100$. 2729,57.
100 Theile: Aether 22,00. $C_4\ H_4\ O_5$ 78,00.

Die Aetherweinsäure wurde von *Guerin-Varry* entdeckt und analysirt. (Ann. de chim. et de phys. 1836. Mai. p. 55—91.)

Darstellung. Gleiche Theile fein gepulverte Weinsäure und Alkohol werden einige Zeit bei einer Temperatur von 60—70° gelassen. Die entstandene syrupdicke Flüssigkeit, welche aus Aetherweinsäure und aus Weinsäure besteht, wird mit Wasser verdünnt und dann mit Baryt gesättigt. Die vom weinsauren Baryt

abfiltrirte Flüssigkeit wird etwas eingedampft. Nach einiger Zeit setzt sich noch etwas weinsaurer Baryt ab. Es wird dann abermals filtrirt und der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Lösung von Aetherweinsäure wird im Vacuo so lange verdunstet, bis Krystalle entstehen.

Eigenschaften. Die Aetherweinsäure krystallisirt in schönen weissen langen Prismen; sie ist ohne Geruch, besitzt einen süsslich-sauren Geschmack, wird an der Luft schnell feucht und sinkt im Wasser unter. Bei + 30° werden die Krystalle weich, bei 90° völlig flüssig.

Zersetzungen. 1) Die Aetherweinsäure ist ziemlich beständig. Eine wässerige Lösung kann bei niedriger Temperatur ohne Zersetzung abgedampft werden. Wird jedoch die Lösung lange Zeit im Kochen erhalten, so zerfällt die Aetherweinsäure in Weingeist und Weinsäure.

2) Bei 140° fängt die Aetherweinsäure an, sich zu zersetzen, es entwickeln sich Dämpfe; bei 165° ist die Zersetzung sehr lebhaft, es entstehen Weingeist, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Kohlensäure, ölbildendes Gas. Wird die Säure schnell auf 180° erhitzt, so bleibt in der Retorte eine Säure, welche mit der geschmolzenen Weinsäure (S. 32) viele Aehnlichkeit hat. Bei 200° bleibt als Rückstand Kohle und Brenzweinsäure, und ausserdem bilden sich die Produkte der Destillation der Weinsäure.

3) Salpetersäure zersetzt nach einiger Zeit die Aetherweinsäure.

Aetherweinsaure Salze.

Eine Auflösung der Aetherweinsäure löst Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoff auf. Sie fällt Barytwasser mit weisser Farbe; der Niederschlag erscheint hauptsächlich bei Ueberschuss der Säure; ähnlich verhält sie sich zum salpetersauren Silberoxyd. Kalkwasser giebt einen im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag. Die ätherweinsauren Salze erscheinen als Verbindungen von weinsaurem Aether und neutraler weinsaurer Basis. Sie brennen mit Flamme wie Weingeist. In Wasser und wässerigem Weingeist sind sie löslich. Durch langes Kochen der wässerigen Lösung zerfallen sie in Weingeist und saures weinsaures Salz. In hoher Temperatur werden sie wie die Säure zersetzt. Sie lassen sich durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst schwefelsauren Salzen darstellen. Das krystallisirte Barytsalz enthält 2 At. Wasser, welches es im luftleeren Raume verliert.

Aethertraubensäure.

Saurer traubensaurer Aether.

$C_4 H_{10} O + 2 (C_4 H_4 O_5)$.

Krystallisirt $C_4 H_{10} O + 2 (C_4 H_4 O_5) + 2$ aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 170,64. $O = 100$. 2129,57.

100 Theile: Aether 22,00. $C_4 H_4 O_5$ 78,00.

Von *Guerin-Varry* entdeckt und analysirt (l. c.). Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser mehr als die Aetherweinsäure. Das Gleiche ist auch zwischen Weinsäure und Traubensäure der Fall.

Darstellung. 1 Theil Traubensäure wird in 4 Theilen Weingeist gelöst; die Lösung wird destillirt und das Uebergegangene von Zeit zu Zeit zurückgegossen. Zeigen sich in der zur Syrupsdicke abgedampften Flüssigkeit keine Krystalle mehr, so wird sie mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus der vom traubensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Aethertraubensäure auf gleiche Weise, wie aus dem ätherweinsauren Baryt die Aetherweinsäure gewonnen.

Eigenschaften. Die Aethertraubensäure und deren Salze kommen in allen Beziehungen mit der Aetherweinsäure und deren Salzen überein.

Brenzweinäther.

$C_4 H_{10} O + C_5 H_6 O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 95,113. $O = 100$. 1187,760.

100 Theile: Aether 39,51. $C_5 H_6 O_3$ 60,49.

Von *Malaguti* entdeckt und analysirt.

Darstellung. Der Brenzweinäther wird wie der Kleeäther gewonnen; nur wird die übergegangene Flüssigkeit öfters zurückgegossen. Zusatz von etwas Salzsäure vermehrt die Ausbeute. Zu dem Rückstande in der Retorte wird Wasser gesetzt, wodurch der Brenzweinäther sich ausscheidet. Der Brenzweinäther ist flüchtig; ein Theil wird zwar zersetzt, der nicht zersetzte Theil ist jedoch vollkommen rein.

Eigenschaften. Der Aether ist flüssig, farblos und durchsichtig, schmeckt bitter durchdringend und zeigt einen schwachen Kalmusähnlichen Geruch. Sein spez. Gewicht = 1,016 bei + 18,5°. In Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, in Wasser sehr schwierig löslich. Er siedet bei 218°, der Siedpunkt erhöht sich jedoch sehr bald, weil 1 Theil zersetzt wird. Er ist vollkommen neutral, in der Kälte fast unentzündlich, brennt aber bei hoher Temperatur.

Citronenäther.

$C_4 H_{10} O + C_4 H_4 O_4$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 96,065. $O = 100$. 1198,86.
100 Theile: Aether 39,05. $C_4 H_4 O_4$ 60,95.

Von *Scheele* dargestellt worden. (Opusc. II. 142.) Von *Thenard* näher untersucht.

Darstellung. Mitscherlich giebt folgende Vorschrift: 1 Theil Citronensäure und 8 Theile wasserfreier Weingeist werden so lange destillirt, bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist; der übergegangene Weingeist wird dann zurückgegossen und wieder destillirt, bis der Siedpunkt 190° beträgt. Zu dem Rückstand wird sodann Wasser gesetzt. Der Citronenäther ist schwerer als Wasser, er fällt zu Boden und kann durch Schütteln mit sehr verdünntem Ammoniak von der anhängenden Säure befreit werden.

Eigenschaften. Der Citronenäther ist geruchlos, in Wasser wenig, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Er ist nicht flüchtig, und zersetzt sich mit Alkali zu citronensaurem Salze und zu Weingeist.

Brenzcitronenäther.

$C_4 H_{10} O + C_5 H_4 O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 100,29. $O = 100$. 1175,20.
100 Theile: Aether 37,42. $C_5 H_4 O_3$ 62,58.

Von *Malaguti* entdeckt und analysirt (Annal. de chim. et de phys. 1837).

Darstellung. Der Brenzcitronenäther wird wie der Brenzweinäther gewonnen.

Eigenschaften. Auch in den Eigenschaften kommen beide Aetherarten fast ganz überein. Das spez. Gewicht des Brenzcitronenäthers ist = 1,040 bei + 18°. Er siedet bei 225°, und giebt mit Kalk-, Baryt- und Strontianwasser Niederschläge, welche sich in Salpetersäure lösen (brenzcitronensaure Salze). Diese Reagentien zeigen auf Brenzweinäther keine Wirkung.

Aepfeläther.

$C_4 H_{10} O + C_4 H_4 O_4$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 96,065. $O = 100$.
100 Theile: Aether 39,05 $C_4 H_4 O_4$ 60,95.

Der Aepfeläther gleicht in allen Verhältnissen, so weit diese Verbindung bis jetzt bekannt ist, dem Citronenäther. Er wird aus der Aepfelsäure wie der letztere aus Citronensäure gewonnen. Seine Farbe ist gelblich, seine Consistenz ölig.

Bernsteinäther.

$C_4 H_{10} O + C_4 H_4 O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 85,99. $O = 100$.
100 Theile: Aether 45,94. $C_4 H_4 O_3$ 54,06.

			Spez. Gew.
	1 Maass	Aethergas	2,5809
+	1 „	Bernsteinsäuregas .	3,4791
=	1 „	Bernsteinäthergas .	6,0690.

Von *D'Arcet* dargestellt (Pogg. Ann. XXXVI. 84) und analysirt. Das spez. Gewicht des Gases fand er = 6,22. Nach *Berzelius* muss angenommen werden, dass die Bernsteinsäure aus ($C_4 H_4$) + O_3 besteht. Wird das Radical der Bernsteinsäure Succyl genannt, so wäre die Bernsteinsäure bestehend aus:

	1 Maass	Succylgas . . .	1,8252
+	1½ „	Sauerstoffgas . .	1,6539
=	1 „	Bernsteinsäuregas	3,4791.

Darstellung. 10 Theile Bernsteinsäure, 20 Theile wasserfreier Weingeist und 5 Theile concentrirte Salzsäure werden destillirt, und die übergegangene Flüssigkeit 4—5 Mal, oder so lange wieder in die Retorte zurückgegossen, bis der Rückstand eine ölige Beschaffenheit angenommen hat. Diese ölige Flüssigkeit ist ein Gemenge von Weingeist, Wasser, Bernsteinsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bernsteinäther. Durch Schütteln mit Wasser scheidet sich der Bernsteinäther in Gestalt gelber Tropfen ab, welche zu Boden sinken. Er wird noch einigemal mit Wasser gewaschen, dann so lange erhitzt, bis sein Siedpunkt constant geworden, und zuletzt über Bleioxyd destillirt.

Eigenschaften. Der Bernsteinäther ist eine klare farblose Flüssigkeit, von scharf brennendem Geschmack und von eigenthümlichem, dem Benzoeäther sehr ähnlichem Geruch. Er fühlt sich fettig an, siedet bei 214°, besitzt ein spez. Gewicht von 1,036 und brennt mit gelber Flamme.

Zersetzungen. 1) Trocknes Chlorgas zersetzt den Aether im Sonnenlichte augenblicklich. Es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, Bernsteinsäure und eine eigenthümliche klebrige Substanz.

2) Gasförmiges Ammoniak ist ohne Einwirkung auf den Aether, aber flüssiges zersetzt ihn, und nach einigen Stunden setzt sich eine krystallinische Substanz ab, welche viele Aehnlichkeit mit dem Aetheroxamid haben soll. (*D'Arcet.*)

E s s i g ä t h e r.

$C_4 H_{10} O + C_4 H_6 C_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 88,052. $O = 100$. 1111,34.
100 Theile: Aether 42,12. $C_4 H_6 O_3$ 57,88.

			Spez. Gew.
1	Maass	Aethergas . .	2,5809
+ 1	»	Essigsäuregas .	3,5459
= 2	»	Essigäthergas .	6,1268.

$$1 \text{ Maass Essigäthergas} = \frac{6,1268}{2} = 3,0634.$$

Der Essigäther wurde von vielen Chemikern untersucht. Analysirt wurde er von *Dumas* und *Boullay* (Pogg. Ann. XII. 440) und von *Liebig* (ibid. XXVII. 616). Nach *Berzelius* besteht die Essigsäure aus 1 Maass Acetylgas = 1,8920 + 1½ Maass Sauerstoffgas = 1,6539 = 1 M. Essigsäure 3,5459. (S. Acetyl.)

Darstellung. Wird wasserfreier Weingeist und Essigsäurehydrat zusammen destillirt und das Uebergegangene mehrmals in die Retorte zurückgegossen, so entsteht Essigäther. In grösster Menge wird derselbe gewonnen, wenn 1 Theil Weingeist, 1½ Theile Schwefelsäure und 3 Theile Bleizucker, welcher vollständig von seinem Wasser befreit wurde, zusammendestillirt werden. (*Liebig* giebt folgende Verhältnisse: 16 Theile Bleizucker, 5 Schwefelsäure, 4½ Weingeist.) Das Destillat ist ein Gemenge von Essigäther, Aether, Essigsäure und Weingeist, und enthält gewöhnlich noch schweflige Säure. Es wird mit Wasser geschüttelt und so lange mit kohlensaurem Natron vermischt, als noch Aufbrausen beobachtet wird. Der Essigäther, welcher sich abgeschieden hat, wird so lange mit Chlorcalcium behandelt, als dieses noch feucht wird, und dann destillirt. Was zuerst übergeht, ist Aether; ist der Siedpunkt auf 74° gestiegen, so kommt reiner Essigäther.

Eigenschaften. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem Geruch. Sein Siedpunkt liegt bei 74°; sein spez. Gewicht beträgt 0,89. Er löst sich in 7 Theilen Wasser. Mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Reiner Essigäther giebt mit Chlorcalcium eine chemische krystallinische Verbindung, welche durch Wasser aber wieder getrennt werden kann. In den übrigen Verhältnissen kommt er mit dem Ameisenäther überein. Mit Ammoniak entsteht keine dem Oxamid entsprechende Verbindung.

Baldrianäther.

$C_4 H_{10} O + C_{10} H_{18} O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 131,84. $O = 100$. 1644,826.
100 Theile: Aether 28,50. $C_{10} H_{18} O_3$ 71,50.

			Sp. Gew.
1	Maass	Aethergas	2,5809
+ 1	»	Baldriansäuregas . . .	6,4921
= 2	»	Baldrianäthergas ? . .	9,0730.

$$1 \text{ Maass Baldrianäthergas} = \frac{9,0730}{2} = 4,5365. ?$$

Der Baldrianäther wurde von *Fremy* (Pharm. Centralblatt. 1838. S. 223) und von *Grote* und *Otto* (Annal. der Pharmaz. XXV. 62) dargestellt und von den letztern zwei Chemikern analysirt.

Darstellung. 4 Theile baldriansaures Natron, 5 Theile Weingeist und 2 Theile Schwefelsäure werden bei mässiger Wärme so lange destillirt, als noch die Flüssigkeit in Streifen überdestillirt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten; die obere ist Baldrianäther. Dieser wird abgenommen, mit ein wenig Kali geschüttelt und durch trocknes kohlensaures Kali entwässert.

Eigenschaften. Der Baldrianäther ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, von 0,840 spez. Gewicht (*Fremy*). Nach *Grote* und *Otto* beträgt dasselbe 0,894 bei + 13°. Sein Siedpunkt liegt bei 133,5°. Er besitzt einen eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch nach Obst und Baldrian. Löst sich nicht in Wasser; mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Weingeist, Aether und Oelen. Von Kali wird er schon in der Kälte zerlegt und bildet Baldriansäure und Weingeist. Kohlensaures Kali zersetzt ihn nicht.

An den Baldrianäther reihen sich die Verbindungen des Aethers mit den Fettsäuren an, so der von *Fremy* entdeckte Oelsäureäther etc. etc.

Benzoeäther.

$C_4 H_{10} O + C_{14} H_{10} O_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 152,49. $O = 100$. 1900,661.
100 Theile: Aether 24,88. $C_{14} H_{10} O_3$ 75,12.

			Sp. Gew.
1	Maass	Aethergas . . .	2,5809
+ 2	»	Benzoesäuregas .	7,9035
= 2	»	Benzoeäthergas .	10,4844.

$$1 \text{ Maass Benzoeäthergas} = \frac{10,4844}{2} = 5,2422.$$

Der Benzoeäther wurde von *Dumas* (Pogg. Ann. XII. 441) und von *Wöhler* und *Liebig* analysirt (ibid. XXVI. 473). *Dumas* fand das spez. Gewicht zu 5,42 (l. c.).

Bildung. 1) Bei der Destillation eines Gemenges von Weingeist, Salzsäure und Benzoesäure. 2) Bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Weingeist entsteht neben Benzoeäther Chlorwasserstoffsäure (*Liebig* und *Wöhler*. Pogg. Ann. XXVI. 472). Das Chlorbenzoyl mischt sich in allen Verhältnissen mit Weingeist. Das Gemisch erwärmt sich nach einigen Minuten, und die Erhitzung steigt in kurzer Zeit bis zum Kochen. Wird nach beendigter Reaction Wasser hinzugefügt, so scheidet sich der Benzoeäther in Gestalt von Oeltropfen aus.

1 At. Chlorbenzoyl

1 At. Benzoyl + 2 At. Chlor
1 At. Sauerstoff + 2 » Wasserstoff

1 At. Aether + 1 At. Wasser

1 At. Weingeist.

Darstellung. 4 Theile wasserfreier Weingeist, 2 Theile Benzoesäure und 1 Theil concentrirte Salzsäure werden bis zu einer Temperatur von 181° destillirt; das Uebergegangene wird sodann zurückgegossen und die Operation einigemal wiederholt. Der Rückstand in der Retorte wird mit Wasser geschüttelt, und der abgeschiedene Aether über Bleioxyd rectificirt. Was bei 209° überdestillirt, ist reiner Aether.

Eigenschaften. Der Benzoeäther ist eine farblose, olige Flüssigkeit, von schwachem Geruch und stechendem Geschmack. Sein spez. Gewicht ist bei 10° 1,0559. Sein Siedpunkt liegt bei 209°. Er brennt mit russender Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, in warmem wenig löslich, und wird aus der weingeistigen Lösung durch kaltes Wasser fast vollständig niedergeschlagen. Reine Alkalien zersetzen den Aether in Benzoesäure und Weingeist.

C y a n ä t h e r.

Die Darstellung und die Eigenschaften des Cyanäthers sind S. 259 angeführt. M. vergl. auch S. 361. Er kann auch als Aethercyansäure betrachtet werden.

1 At. Aether		$C_4 H_{10} O$
2 » Cyansäure	. . .	$N_4 C_4 O_2$
3 » Wasser		$H_6 O_3$
= 1 » Cyansäureäther	.	$N_4 C_8 H_{16} O_6$.

Schleimsäureäther.

$C_4 H_{10} O + C_6 H_8 O_7$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 120,26. $O = 100$. 1676,692.
100 Theile: Aether 31,14. $C_6 H_8 O_7$ 68,86.

Der Schleimäther wurde von *Malaguti* dargestellt und analysirt.

Darstellung. Schleimsäure wird mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure erhitzt; das Gemenge ist anfangs rosenroth, dann carmoisinroth und zuletzt schwarz; dasselbe wird nach 12 Stunden mit 4 Theilen Weingeist vermischt. Nach 24 Stunden wird die erstarrte Masse mit Wasser geschüttelt, wodurch der Schleimäther abgeschieden wird. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, und durch Auflösen in Weingeist und Krystallisation gereinigt.

Eigenschaften. Der Schleimäther krystallisirt in wasserhellen, farblosen, vierseitigen Prismen; zeigt anfangs keinen, späterhin aber einen bittern Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei 158°; die geschmolzene Masse erstarrt wieder bei + 135° zu einer krystallinischen Masse. Das spez. Gewicht ist 1,7. Der Schleimäther ist in heissem Wasser und in Weingeist leicht löslich, aber wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Aether.

Zersetzungen. 1) Bei 170° zersetzt sich der Schleimäther; es entweichen Wasser, Weingeist, Kohlensäure, Brenzschleimsäure, Essigsäure etc., während ein kohliger Rückstand bleibt.

2) Kalk-, Baryt- und Strontianwasser fällen die Lösungen des Schleimäthers augenblicklich. Beim Kochen mit Kali entweicht Weingeist, während schleimsaures Kali gebildet wird. Trocknes Ammoniakgas ist auf den geschmolzenen Schleimäther ohne Wirkung; bei 170° entweicht Weingeist, zugleich entsteht kohlensaures Ammoniak und eine eigenthümliche aromatische Substanz, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst.

3) Chlorgas zersetzt den Schleimäther.

Brenzschleimäther.

$C_4 H_{10} O + C_{10} H_6 O_5$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 141,74. $O = 100$. 1769.
100 Theile: Aether 26,48. $C_{10} H_6 O_5$ 73,52.

		Sp. Gew.
1 Maass	Aethergas . . .	2,5809
+ 1 »	Brenzschleimsäuregas	7,1819
= 2 »	Brenzschleimäthergas	9,7628.

$$1 \text{ Maass Brenzschleimäthergas} = \frac{9,7628}{2} = 4,8814.$$

Der Brenzschleimäther wurde von *Malaguti* dargestellt und

analysirt; das spez. Gewicht des Gases fand er zu 4,859. (Ann. de chim. Mars. 1837.)

Darstellung. 10 Theile Brenzschleimsäure, 20 Theile Weingeist, und 5 Theile concentrirte Chlorwasserstoffsäure werden zusammen destillirt. Das Destillirte wird 4 — 5mal in die Retorte zurückgegossen. Zuletzt wird so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Das Destillirte wird mit Wasser gemischt, der Schleimäther scheidet sich als ölige Flüssigkeit ab, welche in einigen Minuten in Tafeln und Prismen krystallisirt. Die Krystalle werden auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser abgewaschen, und zwischen Löschpapier getrocknet. Um den Aether ganz rein zu erhalten, wird er so oft destillirt, bis er keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Eigenschaften. Der Brenzschleimäther stellt eine blätterige Masse dar, ist farblos, durchsichtig, und fühlt sich fettig an. Er besitzt einen Geruch, welcher an Naphtalin erinnert. Auf die Zunge gebracht erregt er zuerst das Gefühl der Kälte, zeigt dann einen stechenden, bittern Geschmack, und hinterlässt einen Nachgeschmack, der an Fenchel und Anis erinnert. Sein spez. Gewicht ist 1,297 bei 200; sein Schmelzpunkt liegt bei 34^0, und der Siedpunkt zwischen 208 — 210^0 bei 756 M. M.; er verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Er löst sich in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether auf; auch ist er in kalter Salzsäure und Schwefelsäure löslich, aber kaum im Wasser; brennbar.

Zersetzungen. 1) Wird der Brenzschleimäther einige Zeit stehen gelassen, so nimmt er eine Farbe an, und hinterlässt dann bei der Destillation einen Rückstand.

2) Die Alkalien zersetzen ihn auf die gewöhnliche Weise. Ammoniakgas zeigt keine Wirkung.

3) Vollkommen trockenes Chlorgas wird vom reinen Brenzschleimäther in grosser Menge unter Wärmeentwicklung absorbirt, und bildet mit demselben eine durchsichtige Syrup-dicke Flüssigkeit, bestehend aus 1 At. Brenzschleimäther + Chl_8. *Malaguti* hält diese Verbindung für einen neuen Aether, bestehend aus $C_4 H_{10} O + C_{10} H_6 O_5 Chl_8$, und nennt ihn Chlorbrenzschleimäther, und die neue Säure Chlorbrenzschleimsäure. Bei höherer Temperatur jedoch entsteht Salzsäure, und es findet wahrscheinlich die S. 414 erwähnte Zersetzung statt.

Chlorbrenzschleimäther.

$C_{14} H_{16} O_6 Chl_8$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. $O = 100$. 3540,54.
100 Theile C 30,22. H 2,81. O 16,97. Chl. 50,00.

Eigenschaften. Der Chlorbrenzschleimäther ist vollkommen durchsichtig, von Syrupsconsistenz; er besitzt einen starken und angenehmen Geruch nach Calicanthus, und einen bittern anhaltenden Geschmack. Sein spez. Gewicht ist bei $+ 19,5^0 = 1,496$; er reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Er ist sehr leicht in Weingeist und Aether löslich.

Zersetzungen. 1) Wird der Chlorbrenzschleimäther mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung gelassen, so wird er zersetzt; im Wasser befindet sich Salzsäure.

2) Der trockenen Destillation unterworfen entwickelt sich eine beträchtliche Menge Salzsäure. Die Masse schwärzt sich, wird dick; es scheidet sich Kohle aus, und das flüssige Produkt, welches erhalten wird, ist höchst unbedeutend an Quantität.

3) Wird der Aether mit einer heissen und concentrirten Kalilösung übergossen, so färbt sich die Masse sogleich; der Aether verschwindet, und es entsteht unter lebhafter Reaction ein weisser käsiger Niederschlag. Wird die Masse mit Wasser verdünnt, und dann bis zum Sieden erhitzt, so entweicht viel Weingeist, und in der Flüssigkeit, welche eine tief-rothe Farbe angenommen, befindet sich Chlor, aber keine Brenzschleimsäure.

4) Trockenes Ammoniakgas mit einer weingeistigen Lösung des Chlorbrenzschleimäthers zusammengebracht, bildet salzsaures Ammoniak, etwas blausaures Ammoniak, während viele Kohle abgeschieden wird.

Aus den verschiedenen Zersetzungserscheinungen glaubt *Malaguti* folgern zu können, dass das Chlor sich einfach mit der Brenzschleimsäure verbinde, dadurch eine neue Säure liefere, ohne die Zusammensetzung des Aethers zu verändern; wegen der Heftigkeit der Einwirkung der Alkalien sei jedoch keine Hoffnung vorhanden, die Säure zu isoliren. Die Chlorbrenzschleimsäure könnte für eine Sauerstoffsäure $= C_{10}\, H_6\, O_9$ gehalten werden, in welcher O_4 durch Chl_8 vertreten sind.

Chlorcyanäther.

$2\,(C_4\, H_{10}\, O) + Cy\, Chl_2.$

Von *Aime* entdeckt. (Ann. de chim. 1837. 217.) Wird erhalten, wenn trocknes Chlorgas durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in wasserfreiem Weingeist geleitet wird.

Eigenschaften. Ist schwerer als Wasser, und lässt sich durch Wasser aus seiner weingeistigen Lösung abscheiden. Sein spez. Gewicht ist 1,12, kocht bei 50^0, brennt mit rother Flamme. Ist in Aether und Weingeist löslich. Die weingeistige Lösung zersetzt sich

in 24 Stunden; es entsteht eine in Wasser lösliche krystallinische Substanz. Der Chlorcyanäther kann als halb cyansaurer Aether betrachtet werden, in welchem ½ At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor vertreten ist.

Oenanthäther.

$C_4\ H_{10}\ O + C_{14}\ H_{26}\ O_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 152,22 $O = 100$. 1009, 49.
300 Theile Aeth. 24,64. $C_{14}\ H_{26}\ O_2$ 75,36.

		Sp. Gew.
1 Maass	Aethergas	2,5809
+ 1 »	Oenanthsäuregas .	7,9032
= 1 »	Oenanthäthergas .	10,4841

Der Oenanthäther wurde von *Liebig* und *Pelouze* analysirt (S. 378.) Sie fanden das spez. Gewicht des Gases 10,508.

Vorkommen. Der Oenanthäther entsteht bei der geistigen Gährung, und ist der einzige Aether, der schon fertig gebildet angetroffen wird; er stellt das schon längst bekannte Fuselöl dar. (S. 378. 382.)

Bildung. Der Oenanthäther kann auch durch Destillation von ätherschwefels. Kali mit Oenanthsäurehydrat dargestellt werden.

Darstellung. Das rohe Fuselöl des Weins ist ein Gemenge von Oenanthsäure mit Oenanthäther. Dasselbe wird mit kohlensaurer Natronlösung so lange geschüttelt, bis die freie Säure neutralisirt ist, und dann bis zum Kochen erhitzt. Der reine Aether scheidet sich auf der Oberfläche aus, und wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Durch Digestion mit groben Stücken von Chlorcalcium wird er vom anhängenden Wasser vollständig befreit.

5 Theile ätherschwefelsaures Kali und 1 Theil Oenanthsäure-Hydrat werden bis auf 150° erwärmt; es scheidet sich auf der geschmolzenen Masse eine ölähnliche Flüssigkeit aus, welche ein Gemenge von Oenanthäther und überschüssiger Säure ist. Durch Behandeln mit kohlensaurem Natron wird wie auf die vorige Weise der reine Oenanthäther gewonnen.

Eigenschaften. Der reine Oenanthäther ist dünnflüssig, von der Beschaffenheit des Pfeffermünzöls, farblos, von starkem, selbst betäubendem Weingeruch, und von scharfem, unangenehmem Geschmack. Er ist in Aether und selbst in sehr verdünntem Weingeist leicht löslich. Vom Wasser wird er nicht bemerklich aufgenommen. Sein spez. Gewicht ist 0,862. Er ist nicht sehr flüchtig; sein Siedpunkt liegt zwischen 225–230° bei 332 M. M.

Zersetzungen. Kohlensaure Alkalien zersetzen den Aether nicht.

Auch Ammoniak zeigt keine zersetzende Wirkung. Reine Alkalien bilden Oenanthsäure und Weingeist. (378.)

Ausser den abgehandelten Verbindungen des Aethers mit Säuren könnten noch mehrere aufgeführt werden. Da dieselben aber in chemischer Beziehung ganz mit den bereits beschriebenen übereinkommen, so wäre eine Mittheilung derselben dem Zwecke dieses Werkes nicht ganz entsprechend. Einige wenige, wie z. B. der Kampfersäureäther, werden später noch erwähnt werden.

c. Mit den Alkalien.

Aetherkali.

$KO + C_4 H_{10} O$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$ 84,80. $O = 100$. 1058.

100 Theile Kali 44,26. Aether 55,74.

Bildung. S. 401. (Pogg. Annal. XXXXII. 399.)

Darstellung. Mit wasserfreiem Weingeist wird so lange Kalium in Berührung gebracht, bis keine Entwicklung von Wasserstoffgas mehr beobachtet wird. Da die Einwirkung des Kaliums mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden ist, so muss der Apparat, in dem die Zersetzung vorgenommen wird, künstlich kalt gehalten werden. Es bleibt eine weisse krystallinische Masse, welche aus Aetherkali und unzersetztem Weingeist besteht. Wird diese Verbindung längere Zeit über 100° erhitzt, so entweicht der Weingeist, und es bleibt das Aetherkali für sich rein zurück. Die Darstellung des Aetherkalis muss so schnell als möglich, und bei vollkommener Ausschliessung der Luft geschehen, indem sonst andere Produkte entstehen.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet das Aetherkali eine weisse, sehr lockere, geruchlose, ätzende Masse, welche in höherer Temperatur ohne Zersetzung schmilzt, aber noch stärker erhitzt unter Entwicklung von brennbarem Gase und Zurücklassung einer schwarzen, pyrophorischen, ätzenden Masse vollständig zerlegt wird. Wasser zersetzt das Aetherkali augenblicklich; es entsteht Weingeist und Kalihydrat. (S. 398.)

Aethernatron kommt in seinen Eigenschaften mit dem Aetherkali überein, und wird auf gleiche Weise gewonnen.

Verbindungen des Aethyls mit den Radicalen der Wasserstoffsäuren. *)

Das Aethyl verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel,

*) Eben so wenig wie der Sauerstoff das Radical der Schwefelsäure ist, ist das Chlor das Radical der Salzsäure, sondern

Cyan etc. zu eigenthümlichen Verbindungen, welche gewöhnlich wasserstoffsaure Aether genannt werden.

Diese Verbindungen können auf verschiedene Weise erhalten werden. 1) Durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Chlor- oder Brommetallen (S. 395.) 2) Durch Behandlung von starken Wasserstoffsäuren mit Weingeist. (S. 395.) 3) Durch Destillation von Schwefel- oder Selenkalium mit Kleeäther etc. Werden diese Verbindungen mit den Hydraten der Alkalien zusammengebracht, so bilden sich Chlor- etc.- Metalle und Weingeist. Z. B.

1 At. Chloräthyl

1 At. Aethyl	+ 1 At. Chlor
1 At. Sauerstoff	+ 1 At. Kalium
1 At. Wasser	+ 1 Kali

1 At. Kalihydrat.

Chloräthyl.

Chlorwasserstoffäther, leichte Salznaphta, Salzäther, Aether muriat.

$C_4\ H_{10} + Chl_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 164{,}97$. $O = 100$. 810,80.

100 Theile Aethyl 45,41. Chlor. 54,59.

		Sp. Gew.
2 Maass	Aethylgas	2,0296
+ 1 »	Chlorgas	2,4543
= 2 »	Chloräthylgas . . .	4,4839.

$$1 \text{ Maass Chloräthylgas} = \frac{4{,}4839}{2} = 2{,}2494.$$

1 At.	Aethyl . . .	$C_4\ H_{10}$
+ 1 »	Chlor . . .	Chl_2
= 1 »	Chloräthyl	$C_4\ H_{10}+Chl_2$

Das Chloräthyl ist schon sehr lange bekannt. Die gründlichsten Untersuchungen haben *P. Boullay* (Ann. de chim. LXIII. 90.) und *Robiquet* und *Colin* (Ann. de chim. et de phys. I. 348.) geliefert.

Darstellung. Boullay giebt zur Darstellung folgende Vorschrift: Wasserfreier Weingeist wird in der Kälte mit trocknem salzsaurem Gase gesättigt. Der so gesättigte Weingeist wird in einem

der Wasserstoff muss in allen Wasserstoffsäuren als Radical angesehen werden. Es wird jedoch allgemein von den Radicalen der Wasserstoffsäuren gesprochen.

Kolben mässig erwärmt, welcher durch Gasentwicklungsröhren mit zwei Flaschen verbunden ist. In der ersten Flasche befindet sich Wasser von + 25 — 30°, unter welchem die Röhre mündet. Die zweite steht in einer Kältemischung von — 10 — 15°. In der ersten Flasche bleibt der Weingeist und die Säure zurück; in der zweiten sammelt sich der Chlorwasserstoffäther an. Auch durch Destillation eines Gemenges von Weingeist und concentrirter Salzsäure, und von Kochsalz, Schwefelsäure und Weingeist kann das Chloräthyl dargestellt werden. Es ist anzunehmen, dass durch einen Theil Salzsäure dem Weingeist das Hydratwasser entzogen wird, und dass ein anderer Theil mit dem freigewordenen Aether Wasser und Chloräthyl bildet. Ist das Chloräthyl sauer, so muss es über etwas Kali destillirt werden.

Eigenschaften. Das reine Chloräthyl ist farblos, von scharfem Geschmack, gewürzhaftem, etwas knoblauchartigem Geruch. Sein Siedpunkt liegt bei + 12°; das spez. Gewicht ist 0,845. (*Gehler.*) Röthet nicht Lakmus, brennt mit grüner Flamme. Bei rascher Verdunstung wird es fest. In 50 Theilen Wasser löslich; in allen Verhältnissen mit Aether und Wasser mischbar.

Zersetzungen. 1) Nach *Thenard* zerfällt das Chloräthyl, durch eine dunkelglühende Porcellanröhre geleitet, vollständig in gleiche Masse ölbildendes und salzsaures Gas.

	1 At. Chloräthylgas . . .	$C_2\ H_5\ Chl$
zerfällt in		
	$^1/_2$ » ölbildendes Gas . .	$C_2\ H_4$
	$^1/_2$ » chlorwasserstoffsaures Gas	$H\ Chl$
		$C_2\ H_5\ Chl.$

2) Chlorgas zersetzt das Chloräthyl unter Entwicklung von Salzsäure.

3) Kalium zerlegt das Chloräthyl, und es bildet sich Chlor-Kalium und Aethylkalium.

Bromäthyl.

Bromwasserstoffsaurer Aether, Bromwasserstoffäther, leichter Bromäther.

$C_4\ H_{10} + Br_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 107{,}89$. $O = 100$. 1346,45.

100 Theile Aethyl 27,34. Br. 72,66.

		Sp. Gew.
1	Maass Aethylgas	2,0296
+ 1	» Bromgas	5,9330
= 2	» Bromäthylgas?	7,4226

$$1\ \text{Maass Bromäthylgas} = \frac{7{,}4226}{2} = 3{,}7113.$$

Das Bromäthyl wurde zuerst von *Serullas* dargestellt. (Pogg. Ann. XX. 338.)

Darstellung. Zu 1 Theil Phosphor und 40 Theil Weingeist von 0,84 spez. Gewicht werden nach und nach 7 — 8 Theile Brom gefügt. Es bildet sich phosphorige Säure und Bromäthyl; ausserdem entsteht noch Bromwasserstoffsäure. Das Zugiessen des Broms muss mit der grössten Vorsicht geschehen. Die Mischung wird nach einiger Zeit bei gelinder Wärme destillirt. Durch Waschen mit Wasser werden Weingeist und Säure entfernt.

Bei der Zersetzung des Weingeistes und Aethers durch Brom entsteht eine grosse Menge Bromäthyl. (S. 392, 416.)

Eigenschaften. Das Bromäthyl ist wasserhell, sehr flüchtig, riecht ätherisch. Löst sich in allen Verhältnissen Weingeist. Es kann unter Wasser unverändert aufbewahrt werden.

Jodäthyl.

Jodwasserstoffäther.

$C_4\, H_{10} + Jd_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 156,07. $O = 100$. 1947,65.

100 Theile Aethyl 19,90. Jd. 81,10.

			Sp. Gew.
	1 Maass	Aethylgas	2,0296
+	1 »	Jodgas	8,7011
=	2 »	Jodäthylgas . . .	10,7307

$$1 \text{ Maass Jodäthylgas} = \frac{10{,}7307}{2} = 5{,}3653.$$

Das Jodäthyl ist von *Gay-Lussac* zuerst dargestellt worden. (*Gilberts* Annal. IL. 259.)

Darstellung. Jodäthyl wird auf gleiche Weise gewonnen, wie das Bromäthyl.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, besitzt ein spez. Gew. von 1,9206 bei 22,33°. Jodäthyl kocht bei 64,6°. Es reagirt nicht sauer, riecht stark eigenthümlich. Kommt Luft mit demselben in Berührung, so färbt es sich roth, indem Jod frei wird.

Schwefel und Aethyl.

Schwefel scheint sich in verschiedenen Verhältnissen mit Aethyl verbinden zu können. Diese Verbindungen können wahrscheinlich erhalten werden durch Zersetzung von Chloräthyl mittelst der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Kalium. Auch der Kleeäther, welcher sich durch seine leichte Zersetzbarkeit aus-

zeichnet, eignet sich zur Darstellung des Schwefeläthyls, indem derselbe mit Schwefelkalium längere Zeit digerirt wird. Der in Pogg. Ann. XXX. 550. beschriebene Schwefelwasserstoffäther war, wie sich durch quantitative Analyse ergab, zweifach Schwefeläthyl, ohne Zweifel, weil das angewandte Schwefelkalium (erhalten durch Glühen des einfach schwefelsauren Kalis mit Kohle) doppelt Schwefelkalium war. Als Schwefelkalium, durch Reduction von schwefelsaurem Kali mittelst Wasserstoffgas erhalten, mit Kleeäther digerirt, wurde ebenfalls eine flüchtige Schwefelverbindung erhalten, welche ohne Zweifel Schwefeläthyl war. Diese Eigenschaft des Aethyls, mit dem Schwefel mehrere Verbindungen bilden zu können, spricht gleichfalls für die Aethyltheorie; nach der Hydrattheorie müssten entweder ebensoviele Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff, oder Verbindungen von mehreren At. Schwefel mit ölbildendem Gase + Schwefelwasserstoff angenommen werden. Wird Kleeäther in Weingeist gelöst, und mit einer weingeistigen Lösung von 5fachem Schwefelkalium vermischt, so fällt, wenn die Mischung mit Wasser verdünnt wird, ein weisser Körper zu Boden, welcher in Weingeist leicht löslich ist, einen eigenthümlichen sehr süssen Geschmack besitzt, in höherer Temperatur schmilzt, und unter Bildung von schwefliger Säure mit blauer Flamme verbrennt. Dieser Körper ist wahrscheinlich 5fach Schwefeläthyl.

Doppelt Schwefeläthyl.

$C_4 H_{10} + S_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 61,78. $O = 100$. 770,476.
100 Theile Aethyl 47,81. S. 52,19.

			Sp. Gew.
1 Maass		Aethylgas	2,0296
+ 1/3	»	Schwefelgas	2,2180
= 1	»	Schwefeläthylgas ? .	4,2476.

Darstellung. Schwefelkalium, welches durch Reduction von einfach schwefelsaurem Kali mittelst Kohle erhalten wird, wird zum feinsten Pulver zerrieben, und längere Zeit mit reinem Kleeäther destillirt. Das Ueberdestillirte wird von Zeit zu Zeit zurückgegossen. Zuletzt wird so lange destillirt, dass das gebildete kleesaure Kali sich zu zersetzen beginnt. Das Destillat wird mit Kali geschüttelt, um den vorhandenen Kleeäther zu zersetzen, und das abgeschiedene Schwefeläthyl über Chlorcalcium rectificirt.

Eigenschaften. Das doppelt Schwefeläthyl erscheint als eine wasserhelle ätherische Flüssigkeit, von höchst unangenehmem

Geruch nach Assa foetida. Es ist leichter als Wasser, schmeckt anhaltend süss, mischt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, aber in Wasser nur wenig löslich. Es brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Durch Kali wird es nur sehr langsam zersetzt.

Quecksilberoxyd äussert auf das Schwefeläthyl nicht die geringste Wirkung. Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt mit dem Schwefeläthyl einen gelben Niederschlag.

Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium bildet mit Chloräthyl sogleich Schwefeläthyl und Chlorkalium.

Aethylschwefelwasserstoffsäure.

Mercaptan.

$(C_4\ H_{10} + S) + SH_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 62,78. $O = 100$. 776,706.

100 Theile Schwefeläthyl 72,52. SH_2 27,48.

		Sp. Gew.
1 Maass	Schwefeläthylgas	3,1386
+ 1 »	Schwefelwasserstoffgas .	1,1778
= 2 »	Aethylschwefelwasserstoff ?	4,3164.

$$1\ \text{M. Aethylschwefelwasserstoffgas ?} = \frac{4,3164}{2} = 2,1532.$$

Die Aethylschwefelwasserstoffsäure wurde von *Zeise* (Pogg. Ann. XXXI. 378.) dargestellt. Dieselbe verhält sich zu Schwefeläthyl ganz auf gleiche Weise, wie der Weingeist zum Aether.

$C_4\ H_{10}\ S = C_4\ H_{10}\ O$.

$C_4\ H_{10}\ S + SH_2 = C_4\ H_{10}\ O + OH_2$.

Bildung. Bei der wechselseitigen Zersetzung von Schwefel-Wasserstoff-Schwefelbaryum, oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und von ätherschwefelsauren Salzen. Z. B.

1 At.	Schwefelwasserstoff . .		H_2	S		
	Schwefelkalium . .			S		K
+						
1 At.	ätherschwefelsaures	C_4	H_{10}	S_2	O_7	
	Kali				O	K
		C_2	H_{12}	S_4	O_8	K_2

bilden

1 At.	Aethylschwefel	C_4	H_{10}	S		
	Schwefelwasserstoff . .		H_2	S		
+						
2 At.	schwefelsaures			S_2	O_6	
	Kali				O_2	K_2
		C_4	H_{12}	S_4	O_8	K_2

Darstellung. Nach *Liebig* wird die Aethylschwefelwasserstoffsäure am reinsten nach folgender Vorschrift gewonnen. Kalilauge von 1,28 bis 1,3 spez. Gewicht wird vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit einer ebenso concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali gemischt, und im Wasserbad destillirt. Neben Aethylschwefelwasserstoff entwickelt sich nur wenig Schwefelwasserstoff. Die übergegangene Säure wird über etwas Aethylschwefelquecksilber zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs destillirt, und durch Digestion mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. Statt Schwefelkalium-Schwefel-Wasserstoff kann auch Schwefelbaryum-Schwefelwasserstoff angewandt werden. Enthält dasselbe doppelt Schwefelbaryum, so entsteht auch noch Thialöl.

Eigenschaften. Die Aethylschwefelwasserstoffsäure besitzt einen in hohem Grade unangenehmen durchdringenden Geruch, ähnlich dem Schwefeläthyl, und einen süsslichen ätherischen Geschmack. Sein spez. Gewicht ist 0,842 bei + 15°. Der Siedpunkt ist nach *Zeise* (bei 760 M. M.) bei 61 — 63°, nach *Liebig* bei 36°. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnisse; aber in Wasser nur in geringer Menge. Bei — 22° wird die Säure noch nicht fest. Durch schnelle Verdunstung jedoch kann sie zum Gestehen gebracht werden; sie brennt mit einer blauen Flamme, und verbreitet dabei einen starken Geruch nach schwefliger Säure. Sie verhält sich vollkommen indifferent gegen Probefarben sowohl für sich als in aufgelöstem Zustande.

Zersetzungen. Kalium verhält sich zu Aethylschwefelwasserstoff wie zum Weingeist; es entwickelt sich Wasserstoff, während Schwefeläthyl-Schwefelkalium gebildet wird.

Verbindungen der Aethylschwefelwasserstoffsäure.

Obgleich die Verbindung nicht sauer reagirt, so verbindet sie sich doch mit grosser Begierde mit Salzbasen; es entsteht Wasser und Schwefeläthyl-Schwefelmetall. Besonders heftig ist die Einwirkung auf Quecksilberoxyd. Die Quecksilberverbindung ist farblos, sie schmilzt bei 85 — 87°, und fühlt sich wie Fett an. Ueberhaupt scheinen alle hieher gehörigen Verbindungen farblos zu seyn; die alkalischen und die alkalisch-erdigen sind leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich; die meisten lösen sich in Weingeist. Sie schmelzen in höherer Temperatur, und zersetzen sich zuletzt, wobei öfters unveränderte Säure frei wird. Sie entzünden sich leicht.

Zeise betrachtet die Aethylschwefelwasserstoffsäure, welche

die gleiche Zusammensetzung hat, wie Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff, als bestehend aus $C_4 H_{10} S_2 + H_2$. Die Verbindung $C_4 H_{10} S_2$ (doppelt Schwefeläthyl) nennt er Mercaptum, wegen seiner Eigenschaften mit Heftigkeit mit Quecksilber sich zu verbinden (Mercurium captans); die Aethylschwefelwasserstoffsäure, welche er Mercaptan nennt, wäre demnach Mercaptum-Wasserstoffsäure. Die angenommene Verbindung $C_4 H_{10} S_2$ würde die dem Aethylsuperoxyd entsprechende Schwefelverbindung darstellen (S. 464). Die Salze der Aethylschwefelwasserstoffsäure ($C_4 H_{10} S + RS$), welche nach der gegebenen Formel Verbindungen von Schwefeläthyl mit Schwefelmetallen sind, ähnlich dem Aetherkali und den Salzen der Aetherschwefelsäure, sind nach *Zeise*, den Cyan- oder Chlorverbindungen analog, aus Mercaptum und Metall zusammengesetzt. (S. 404.)

Aethylcyanwasserstoff.

Blausaurer Aether.

$C_4 H_{10} Cy + Cy H_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 83,42. $O = 100$. 1034,196.

100 Theile Cyanäthyl 67,12. $Cy H_2$ 32,88.

			Sp. Gew.
2	Maass	Cyanäthylgas . . .	3,8342
+ 2	»	Cyanwasserstoffgas	1,8714
= 2	»	Aethylcyanwasserst. ?	5,7056

$$1 \text{ Maass Aethylcyanwasserst.} = \frac{5{,}7056}{2} = 2{,}8528. ?$$

Der Aethylcyanwasserstoff ist von *Pelouze* dargestellt worden. (Pogg. Ann. XXXII. 304.) Cyanäthyl scheint sich zu bilden durch Zersetzung von Cyankalium mit Kleeäther und Chloräthyl. Aethylcyanwasserstoff verhält sich zu Cyanäthyl wie Aethylschwefelwasserstoffsäure zu Schwefeläthyl.

Darstellung. Pelouze erhielt den Aethylcyanwasserstoff durch Destillation eines Gemenges von Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali. Der Theorie nach sollte sich Cyanäthyl bilden. Der Aethylcyanwasserstoff ist eine farblose ätherische Flüssigkeit, welche einen starken Geruch nach Phosphor besitzt; er ist unauflöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Der Siedpunkt liegt bei 82°, und das spez. Gewicht ist: 0,787. Wird diese Verbindung mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, so entstehen Cyanquecksilber, Cyanwasserstoffsäure und Weingeist.

1 At. { Cyanäthyl . . .	$(C_4\ H_{10})\ Cy$	
Cyanwasserstoff . .	$H_2\ Cy$	
1 At. Quecksilberoxyd	$O\ Hg$	
1 At. Wasser	$H_2\ O$	
	$C_4\ H_{14}\ Cy_2\ O_2\ Hg.$	

bilden

1 At. Cyanquecksilber	$Cy\ Hg$
1 At. Cyanwasserstoffsäure	$H_2\ Cy$
1 At. Weingeist	$C_4\ H_{12}\ O_2$
	$C_4\ H_{14}\ Cy_2\ O_2\ Hg.$

Aethylcyanwasserstoff ist äusserst giftig wie Blausäure.

Produkte, welche durch Einwirkung von Sauerstoff auf den Weingeist erhalten werden.

S. 388 — 391 ist angegeben worden, dass durch Einwirkung von Sauerstoff auf den Weingeist, je nach der Mitwirkung anderer Stoffe, Aldehyd, Acetal, Essigäther, Essigsäure, Ameisensäure und Aldehydsäure (?) gebildet werden. Da die Zersetzung des Weingeists in einer theilweisen Oxydation des Wasserstoffs beruht, so versteht sich von selbst, dass die genannte Oxydation nicht den Weingeist als solchen, sondern allein nur den Aether treffen kann (S. 417). Das erste Produkt, welches gebildet wird, ist Aldehyd. Wird von der Zusammensetzung des Weingeists die des Aldehyds abgezogen, so bleiben 4 At. Wasserstoff übrig; diese müssen also bei der Bildung des Aldehyds in Wasser verwandelt werden.

1 At. Weingeist . . .	$C_4\ H_{12}\ O_2$
— 1 » Aldehyd . . .	$C_4\ H_8\ O_2$
=	$H_4.$

Diese 4 At. Wasserstoff müssen aber dem Aether entzogen werden, und da der Aether das Oxyd vom Aethyl ist, so muss das Aethyl in einen andern Kohlenwasserstoff, der 4 At. Wasserstoff weniger enthält, als das Aethyl, verwandelt werden. Dieser Kohlenwasserstoff, der bis jetzt noch nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnte, ist Acetyl genannt worden.

1 At. Aethyl	$C_4\ H_{10}$
— 4 » Wasserstoff . .	H_4
= 1 » Acetyl . . .	$C_4\ H_6.$

Aldehyd ist demnach eine Verbindung von Acetyloxyd mit Wasser, ebenso wie der Weingeist aus Aethyloxyd und Wasser zusammengesetzt ist.

		Aethyloxyd
1 At.	Weingeist	$(C_4\ H_{10})\ O + aq.$
		Acetyloxyd
1 »	Aldehyd	$(C_4\ H_6)\ O + aq.$

Alle Stoffe, welche dem Weingeist 4 At. Wasserstoff einfach entziehen, werden denselben in Aldehyd verwandeln. Chlor, Brom, welche in sehr geringer Menge auf verdünnten Weingeist einwirken, bilden Aldehyd. Ebenso verdünnte Salpetersäure, wesshalb der Salpeteräther häufig Aldehyd enthält. Wird Aldehyd mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so entsteht Aldehydsäure und Essigsäurehydrat ohne irgend ein anderes Produkt. Diese Stoffe können sich nach dem Angegebenen allein nur durch Oxydation des Acetyloxyds bilden, denn

1 At.	Aldehyd . . .	$(C_4\ H_6)\ O + aq.$
1 »	Aldehydsäure	$(C_4\ H_6)\ O_2 + aq.$
1 »	Essigsäurehydrat	$(C_4\ H_6)\ O_3 + aq.$

Hieraus nun ergiebt sich ferner, dass der Bildung der Essigsäure aus Weingeist, jedesmal die Bildung von Aldehyd und Aldehydsäure vorangehen muss.

Nun ist das spez. Gewicht des Aldehydgases = 1,532. 1 At. Aldehyd enthält 1 At. Wasser, oder 2 Maass Wassergas, welche zusammen 1,2402 wiegen. Wird nun angenommen, das Acetyloxyd bestehe aus 2 Maass Acetylgas und 1 Maass Sauerstoffgas (gleich dem Aethergas), so ist das Aldehydgas eine Verbindung von gleichen Maassen Acetyloxydgas und Wassergas.

				Sp. Gew.
	2 Maass	Acetylgas	$C_4\ H_6$	3,7840
+	1 »	Sauerstoffgas	O	1,1026
=	2 »	Acetyloxydgas	$C_4\ H_6\ O$	4,8866 ;
+	2 »	Wassergas	$H_2\ O$	1,2402
=	4 »	Aldehydgas	$C_4\ H_8\ O_2$	6,1268

$$1\ \text{» Aldehydgas} = \frac{6{,}1268}{4} = 1{,}532.$$

Ist Acetyloxyd eine Verbindung von 2 Maass Acetylgas + 1 Maass Sauerstoffgas zu 2 Maass verdichtet, so müssen in der Essigsäure auf 2 Maass Acetylgas 3 Maass Sauerstoffgas enthalten sein. Das spez. Gewicht des Essigsäuregases ist 3,5459. (S. 453.) Nun sind

	2 Maass	Acetylgas	3,7840
+	3 »	Sauerstoffgas . . .	3,3078
=	2 »	Essigsäuregas . . .	7,0918

$$1\ \text{» Essigsäuregas} = \frac{7{,}0918}{2} = 3{,}545$$

woraus sich ergiebt, dass das Aldehydgas, wenn es sich in Essigsäuregas umwandelt, sein Volumen nicht verändert.

Ausser Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Weingeists Essigäther. Die Bildung desselben bedarf keiner weitern Erklärung. Aldehyd und Essigäther aber haben die gleiche procentische Zusammensetzung (S. 453); dagegen ist das Atom-Gewicht des Essigäthers noch einmal so gross, und ebenso verhält es sich mit dem spez. Gewicht.

	1 At.	Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
+	1 »	Essigsäure	$C_4\ H_6\ O_3$
=	1 »	Essigäther . . .	$C_8\ H_{16}\ O_4$
	1 »	Acetyloxyd . . .	$C_4\ H_6\ O$
+	1 »	Wasser	$H_2\ O$
=	1 »	Aldehyd	$C_4\ H_8\ O_2$

Das spez. Gewicht von Essigäthergas = 3,064
» » » » Aldehydgas = 1,531.

Die Anzahl der einfachen Atome ist also im Essigäthergas noch einmal so gross; durch diese Thatsache wird die oben ausgesprochene Ansicht über das spez. Gewicht des Acetyls etc. bestätigt. (*Berzelius* Pogg. Ann. XXXXII. 330.)

Was die Entstehung des Acetals anbetrifft, so lässt sich annehmen, Acetal sei das erste Produkt der Einwirkung des Sauerstoffs auf den Aether des Weingeists. Wird nämlich dem Aether $= C_4\ H_{10}\ O$ 1 At. Wasserstoff entzogen, so bleiben $C_4\ H_9\ O$, und verbindet sich hiemit noch $1/2$ At. Sauerstoff, so ergiebt sich $1/2$ At. Acetal $= C_4\ H_9\ O_1{}^1/_2 \times 2 = C_8\ H_{18}\ O_3$. Es ist jedoch bei weitem wahrscheinlicher, dass das Acetal eine Verbindung ist entweder von Aldehyd oder von Essigsäure mit Aether.

	1 At.	Aldehyd	$C_4\ H_8\ O_2$
+	1 »	Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
=	1 »	Acetal	$C_8\ H_{18}\ O_3$

Ferner:

	3 At.	Aether	$C_{12}\ H_{30}\ O_3$
+	1 »	Essigsäure . . .	$C_4\ H_6\ O_3$
=	2 »	Acetal	$C_{16}\ H_{36}\ O_6$.

Die Formel für das Acetal wäre demnach $C_4\ H_{10}\ O + C_4\ H_6\ O$ + aq. oder $C_4\ H_{10}\ O + C_4\ H_6\ O_3$; und die Bildung des Acetals erklärt sich nach beiden Formeln sehr leicht.

Die Bildung der Ameisensäure, welche bei der Oxydation des Weingeists erfolgt (S. 19), kann auf verschiedene Weise erklärt

werden. Wahrscheinlich entsteht dieselbe aus dem Aldehyd. Wird angenommen, der Wasserstoff des Acetyls werde durch Sauerstoff vollständig oxydirt, und es trete in demselben Momente eine äquivalente Anzahl Sauerstoffatome mit dem abgeschiedenen Kohlenstoff in Verbindung, so muss bei der Oxydation des Aldehyds $C_4\ O_4 + 4$ aq. gebildet werden. $C_4\ O_4 + 4$ aq. sind aber gleich 2 At. Ameisensäurehydrat. (S. 24.)

1 At. Aldehyd	. .	$C_4\ H_8\ O_2 +$ aq.
+ 6 » Sauerstoff		O_6
		$C_4\ H_8\ O_8 +$ aq.

können bilden:

4 At. Kohlenoxyd	. . .	$C_4\ \ \ O_4$
+ 4 » Wasser		$H_8\ O_4$
= 2 » Ameisensäurehydrat		$C_4\ H_8\ O_8$.

Es kann ferner angenommen werden, das Acetyloxyd verliere 2 At. Wasserstoff, wodurch $C_4\ H_4$ gebildet werde. Nimmt die Verbindung noch 5 At. Sauerstoff auf, so können 2 At. Ameisensäure entstehen. Da jedoch neben Ameisensäure noch Kohlensäure entsteht, so ist am wahrscheinlichsten, dass

	1 At. Aldehyd		$C_4\ H_8\ O_2$
aufnehme	8 » Sauerstoff		O_8
			$C_4\ H_8\ O_{10}$

und gebildet werden

1 At. Ameisensäure	. . .	$C_2\ H_2\ O_3$
2 » Kohlensäure	. . .	$C_2\ \ \ O_4$
		$C_4\ H_8\ O_{10}$.

Ferner kann durch Oxydation der Ameisensäure Kleesäure-Hydrat, und durch Oxydation der Kleesäure Kohlensäure gebildet werden.

Acetyl.

Aldehyden.

$C_4\ H_6$.

Für sich nicht bekannt.

Acetyloxyd.

$C_4\ H_6 + O$.

Nur in Verbindung mit Kali bekannt als Hydrat des Acetyloxyds (Aldehyd.)

Aldehyd.

Acetyloxydhydrat. Unteracetylige Säure. Sauerstoffäther.

$C_4 H_8 O_2 + aq.$

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 53,52. $O = 100$. 555,666.

100 Theile C 55,024. H 8,983. O 35,993.

Spez. Gewicht des Gases = 1,5316. (S. 469.)

Aldehyd wurde von *Liebig* entdeckt (Pogg. Ann. XXXVI. 275.) und untersucht.

Bildung. 1) Die Bildung des Aldehyds aus Weingeist ist im Vorhergehenden ausführlich besprochen worden.

2) Bei der Zersetzung des Aethers. (S. 414.)

3) Bei der trockenen Destillation des Holzes (*Scanan.*)

4) Bei der Destillation des Holzgeistes mit etwas Braunstein und Schwefelsäure entsteht eine nicht unbedeutende Quantität Aldehyd. (*Schweitzer* und *Weidmann.*)

Darstellung. Ein Gemisch von 4 Theilen Weingeist von 80%, 6 Theilen Braunstein, 6 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser wird bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen. Wegen der Flüchtigkeit des Aldehyds wird die Vorlage sehr gut abgekühlt. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu werden. Das Destillat wird mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in einer Retorte vermischt, und 3 Theile davon abdestillirt. Das Uebergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum 2ten Mal rectificirt. Das 2te Destillat ist wasserfrei, enthält aber noch Acetal, Aether, Weingeist. Es wird mit dem doppelten Gewichte Aether vermischt, und mit Ammoniak gesättigt. Aldehyd giebt mit Ammoniak eine in Aether unlösliche Verbindung. Die Verbindung selbst erfolgt unter Wärme-Entwicklung, wesshalb die Mischung möglichst kalt gehalten werden muss. Zwischen dem Apparat, woraus sich Ammoniak entwickelt, und der Flüssigkeit, welche mit Ammoniak gesättigt wird, ist eine Sicherheitsflasche anzubringen, damit dem Zurücksteigen vorgebeugt wird. Ist die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, so wird sie trübe, indem sich Aldehydammoniak absetzt. Nach einigen Tagen ist die Ausscheidung der Ammoniakverbindung vollständig erfolgt. Die Krystalle werden einigemal mit reinem Aether abgewaschen. 2 Th. Aldehydammoniak werden in gleichviel Wasser gelöst, und mit 3 Th. Schwefelsäure, welche mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist, destillirt. Das Aldehyd entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen, und wird in einem guten Abkühlungsapparate verdichtet. Das Destillat besteht aus Aldehyd und Wasser. Das letztere wird durch Chlorcalcium entzogen, welches jedoch nur in kleinen Quan-

titäten hinzugefügt werden darf, um eine Erwärmung zu vermeiden. Aldehyd destillirt bei einer Temperatur von 30° vollständig über.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist das Aldehyd eine farblose, wasserhelle, sehr leicht flüssige Flüssigkeit von 0,790 spez. Gewicht; es siedet bei 21,8°, und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Bei seinem Einathmen wird zuerst im Kehlkopfe ein eigenthümlicher Geschmack beobachtet; bald darauf verliert sich die Fähigkeit Luft zu schöpfen, indem eine Art Brustkrampf entsteht. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältnisse unter Erwärmung. Durch Chlorcalcium kann das Aldehyd aus der wässerigen Lösung in Gestalt einer ätherischen Flüssigkeit abgeschieden werden; auch mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; verhält sich also wie Weingeist. Die Auflösungen zeigen nicht die geringste saure Reaction. Es löst Phosphor, Schwefel und Jod auf. Sehr leicht entzündlich.

Zersetzungen. 1) Beim Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefässen, scheint sich reines Aldehyd von selbst zu zersetzen; es bilden sich lange, farblose, durchsichtige, prismatische Säulen von starkem Glanze, während sich ein anderer Theil Aldehyd in Acetal verwandelt zu haben scheint. Die Krystalle sind geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist; sie sublimiren bei 120°, ohne vorher zu schmelzen.

2) Wird Aldehyd in einem mit Luft gefüllten Gefässe aufbewahrt, so absorbirt es Sauerstoff, und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure; besonders schnell erfolgt die Bildung der Essigsäure unter Mitwirhung von Platinschwarz.

3) Verdünnte Salpetersäure, gelinde mit Aldehyd erwärmt, oxydirt dasselbe, unter Entwicklung von salpetriger Säure, zu Essigsäure.

4) Wird Aldehyd mit Silberoxyd unter etwas Wasser erwärmt, so schlägt sich metallisches Silber nieder, welches die Wandungen des Glasgefässes gleichförmig Spiegel-glatt überzieht, und in der Auflösung befindet sich aldehydsaures Silberoxyd.

1 At. Aldehyd	$C_4 H_6 O + aq.$	
2 » Silberoxyd	O_2	Ag_2
	$C_4 H_6 O_3 + aq. + Ag_2$	

bilden:

1 » aldehydsaures Silberoxyd .	$C_4 H_6 O_2$	Ag
1 » Silber		Ag
1 » Wasser	$aq.$	
	$C_4 H_6 O_3 + aq. + Ag_2.$	

Wird die Auflösung des aldehydsauren Silberoxyds mit Barytwasser vermischt, so fällt Silberoxyd zu Boden, und in der Auflösung befindet sich aldehydsaurer Baryt. Wird dieser mit dem niedergefallenen Silberoxyd erwärmt, so entsteht metallisches Silber, und die Auflösung enthält essigsauren Baryt.

1 At. aldehydsaurer Baryt	$C_4\ H_6\ O_3 + Ba$
1 » Silberoxyd . . .	$O \qquad Ag$
	$C_4\ H_6\ O_4 + Ba + Ag$

zerfallen in:

1 » essigsauren Baryt	$C_4\ H_6\ O_4 + Ba$
1 » Silber	Ag
	$C_4\ H_6\ O_4 + Ba + Ag.$

Wie bereits schon S. 391 angegeben wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass bei Vorhandensein von Silberoxyd durch wechselseitige Zersetzung von Aldehyd und Stickstoffoxyd Knallsäure gebildet werde.

5) Chlor und Brom zersetzen es unter starker Wärme-Entwicklung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Chloral und Bromal (?).

1 At. Aldehyd	$C_4\ H_8\ O_2$
6 » Chlor	Chl_{12}
	$C_4\ H_8\ O_2\ Chl_{12}$

bilden:

1 » Chloral (?)	$C_4\ H_2\ O_2\ Chl_6$
3 » Chlorwasserstoff . .	$H_6 \quad Chl_6$
	$C_4\ H_8\ O_2\ Chl_{12}.$

6) Schwefelsäure färbt Aldehyd sogleich braun; die Mischung wird nach einiger Zeit schwarz und dick.

7) Wird Aldehyd mit Kalilösung erwärmt, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe; nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzige Materie ab, welche sich in lange Fäden ziehen lässt (Aldehydharz.)

8) Kalium zersetzt augenblicklich das Aldehyd; es entweicht Wasserstoffgas, während Acetyloxydkali gebildet wird.

1 At. Aldehyd

1 At. Acetyloxyd — 1 At. Wasser

1 At. Kali — { 1 At. Sauerstoff 1 At. Wasserstoff.
1 » Kalium.

Verbindungen des Aldehyds.

Mit Ammoniak.

Wie das Aldehydammoniak gewonnen wird, ist bei der Darstellung des Aldehyds angegeben worden. Die Krystalle der Ammoniakverbindung sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von der Härte des Rohrzuckers, und lassen sich leicht zu Pulver reiben; sie besitzen einen eigenthümlichen ammoniakalischen terpentin-ähnlichen Geruch; sie sind flüchtig, leicht entzündlich; sie schmelzen bei 70° bis 80°, und destilliren bei 100° unverändert über; ihr Dampf röthet Curcuma, und die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Säuren scheiden sogleich Aldehyd aus. Die Krystalle werden, besonders am Lichte, nach einiger Zeit etwas gelb. Sie lösen sich in Wasser in jedem Verhältnisse; in Weingeist, besonders in Aether, sind sie schwer löslich. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich Aldehyd-Ammoniak wie reines Aldehyd. Das Aldehydammoniak besteht aus 1 At. Aldehyd und 1 At. Ammoniak. (N_2 H_6.)

Wird zu einer concentrirten Lösung von Aldehydammoniak eine gleichfalls concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, so entsteht ein blendend weisser, sehr feinkörniger Niederschlag, welcher leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol ist. Dieser Niederschlag besteht aus Aldehydammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd.

Acetyloxydkali wird erhalten durch Behandlung des Aldehyds mittelst Kalium unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Es ist am besten, das Aldehyd in Gasform über schwach erwärmtes Kalium zu leiten. Das Acetyloxydkali ist weiss, schmeckt alkalisch und giebt mit Säuren Aldehyd. Verhält sich also ganz wie Aetherkali.

Berzelius betrachtet das Aldehyd als das Hydrat der unteracetyligen Säure (C_4 H_6 + O), wegen seiner Eigenschaft, mit Ammoniak und Kali eine Verbindung zu bilden. Es ist möglich, dass sich die Sache so verhält; der Aether aber ist sicher eine Basis, und besitzt auch die Fähigkeit, eine Verbindung mit Kali zu bilden. Acetyloxyd lässt sich daher auch mit dem Aether vergleichen. Es versteht sich von selbst, eine Sauerstoffverbindung kann nur dann basisch sein, wenn die basischen Eigenschaften des Radicals überwiegend sind über die sauren des Sauerstoffs. C_4 H_{10} muss also stärkere basische Eigenschaften besitzen, als 1 At. Sauerstoff. Würde C_4 H_{10} mit Sauerstoff mehrere Verbindungen bilden können, so würden die übrigen ohne Zweifel sauer sein. Ganz gleich muss es sich mit Acetyl verhalten. Aldehyd ist daher wahrscheinlich eine dem Weingeist entsprechende Verbindung.

Ueber die dem Aldehydoxyd und dem Aldehyd entsprechenden Chlor-, Brom- etc.- Verbindungen nachher beim ölbildenden Gas.

Acetal.

$C_{16}\ H_{36}\ O_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 164,08. $O = 100$. 1023,812.
100 Theile C 59,72. H 10,97. O 29,31.

Von *Döbereiner* entdeckt (Pogg. Ann. XXIV. 603.); von *Liebig* analysirt (ibid. XXVII. 605.) Dass Acetal als eine Verbindung von Essigsäure mit 3 At. Aether, sowie als Aldehydäther angesehen werden könne, ist im Vorhergehenden gezeigt worden. Vielleicht ist Acetal auch eine Verbindung von $C_8\ H_{16} + O_2$ und 1 At. Wasser.

2 At.	Aetherinoxyd . .	$C_8\ H_{16}\ O_2$
+ 1 »	Wasser	$H_2\ O$
= ½ »	Acetal	$C_8\ H_{18}\ O_3$

Darstellung. Nach *Döbereiner* wird das Acetal auf folgende Weise gewonnen: Ueber eine Schaale mit Weingeist von 60 bis 80% wird ein Gestell angebracht, auf welchem einige Linien über der Oberfläche des Weingeists einige Uhrgläser Platz haben, auf welchen etwas schwach angefeuchtetes Platinschwarz sich befindet. Das Ganze ist mit einer oben offenen Glasglocke bedeckt, und zwar so, dass der untere Rand der Glocke innerhalb der Schaale mit Weingeist zu stehen kommt, damit die Dämpfe, welche sich an den Wänden derselben verdichten, in den Weingeist zurückfliessen können. Die Vorrichtung wird 3 — 4 Wochen an einem nicht zu kühlen Orte stehen gelassen. Der Weingeist wird während dieser Zeit stark sauer, und enthält Essigsäure, Acetal und Aldehyd. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und destillirt. Das Destillat wird mit Chlorcalcium so lange behandelt, bis es nicht mehr feucht und schmierig wird. Hierauf wird destillirt; was zuerst übergeht, kann Aldehyd enthalten; was bei 75° abdestillirt, ist reines Acetal, welches jedoch noch mit Essigäther verunreinigt sein könnte.

Eigenschaften. Es ist farblos, dünnflüssig wie Aether, und besitzt einen dem Salpeteräther ähnlichen Geruch; sein spez. Gewicht ist bei 21° 0,842; es siedet bei 331,5 M. M. bei 75°. Das Acetal mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen; Wasser löst $^1/_6$tel davon auf; es lässt sich leicht entzünden, und brennt mit leuchtender Flamme.

Zersetzungen. 1) Das Acetal verwandelt sich bei Berührung mit Luft, durch Vermittlung von Platinschwarz, in Essigsäure.

2) Wird das Acetal mit etwas Kalihydrat und Luft zusammengebracht, so absorbirt es Sauerstoff, und verwandelt sich in einen gelbbraunen, harzähnlichen, in Weingeist und Aether löslichen Körper (Aldehydharz), dessen Natur noch unbekannt ist. Derselbe Stoff wird erhalten, wenn in Weingeist Kalihydrat gelöst wird (S. 396.) Er entsteht ferner, wenn das Produkt, welches durch Destillation von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, mit Kali in Berührung kommt.

3) Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Acetal, und es fällt eine braunschwarze Materie zu Boden.

Aldehydharz.

100 Theile C 73,34. H 7,75. O 18,91.

Alle Flüssigkeiten, welche Aldehyd enthalten, geben, mit reinem Kali zusammengebracht, zugleich diesen harzigen Körper; ebenso verhalten sich Acetal-haltige Flüssigkeiten, wenn Luft mit denselben in Berührung kommt. Durch Zusatz von Säuren wird das Harz in Gestalt von braunen Flocken gefällt. Auf welche Weise dieser Körper gebildet wird, ist nicht bekannt.

Aldehydsäure.

Für sich $C_4 H_6 O_2 + aq.$?

Für die Existenz der Aldehydsäure spricht, nachdem neuerdings von *Danniel* gezeigt wurde, dass die Lampensäure ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure ist (S. 413), allein nur das Verhalten des Aldehyds zum Silberoxyd (S. 474). Den eigenthümlichen, stechenden, die Augen zu Thränen reizenden, erstickenden Geruch, welcher bei dem Verbrennen des Weingeists in der Lampe ohne Flamme beobachtet wird, zeigt jedoch weder die Essigsäure noch die Ameisensäure, und es scheint demnach bei diesem Prozesse noch eine andere, bis jetzt nicht behannte Substanz, gebildet zu werden, wenn nicht vielleicht Aldehyd die Ursache dieser Erscheinung ist.

Essiggährung.

Das letzte Produkt der Oxydation des Weingeists durch Vermittlung von Platinschwarz ist die Essigsäure, deren Darstellung und Eigenschaften bereits S. 94 behandelt wurden. Wie sich aus dem bereits Angeführten ergiebt, besteht die Bildung der Essigsäure aus Weingeist darin, dass der Aether des Weingeists in Acetyloxyd verwandelt, und dieses zu Essigsäure oxydirt wird, welche mit dem Hydratwasser des Weingeists Essigsäurehydrat darstellt. Zuletzt also werden die Wasserstoffatome, welche dem Aether

entzogen werden, durch eine entsprechende Anzahl Sauerstoffatome ersetzt.

1 Weingeist

Aether | Wasser

$\left\{ \begin{array}{l} H_4 + \text{Acetyloxyd} \\ O_2 + \quad O_2 \end{array} \right\}$ Essigsäure.

Auf ähnliche Weise, wie Platinschwarz die Bildung der Essigsäure veranlasst, kann auch das Ferment (S. 371) die Bildung derselben bewirken. Ist die Gährung einmal im Gange, so ist selbst die Essigsäure ein kräftiges Beförderungsmittel derselben. Kräftige Gährungsmittel sind der ausgepresste Saft von Runkelrüben und Erdäpfel; ferner eine Lösung von Rohrzucker etc.

Diese Umwandlung des Weingeists in Essigsäure wird Essiggährung genannt. Zu derselben sind erfoderlich: 1) Wässeriger Weingeist; 2) Luft oder Sauerstoff; 3) ein die Oxydation bewirkender Körper, denn reiner Weingeist wird, auch noch so lange mit der Luft in Berührung gelassen, nicht sauer; und 4) Mitwirkung von Wärme. Die Oxydation erfolgt am schnellsten bei + 35 — 40°. Bei der Darstellung des Essigs ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass der Sauerstoff rasch mit dem Weingeist in Berührung kommt, d. h. dass viele Berührungspunkte zwischen den beiden Stoffen gegeben werden, damit sich das anfangs gebildete Aldehyd schnell zu Essigsäure oxydiren kann. Das Produkt der Essiggährung wird Essig genannt, und enthält ausser Essigsäure und Wasser noch verschiedene Substanzen, je nach der weingeistigen Flüssigkeit, welche zur Darstellung des Essigs angewandt wurde.

Zu Essig wird entweder blos ein Gemenge von Branntwein und Wasser, oder Wein, Bier etc. angewandt. Jede weingeistige Flüssigkeit liefert, auf die genannte Weise behandelt, Essig, und im gewöhnlichen Leben wird Obstessig, Weinessig, Bieressig etc. unterschieden.

Die ältere Methode, Essig zu bereiten, führte nur sehr langsam, und öfters gar nicht zum Ziele. Sie bestand darin, dass Fässer, welche in einem erwärmten Raume sich befanden, zu $^2/_3$ mit der weingeistigen Flüssigkeit, welche eine erforderliche Menge Hefe enthielt, angefüllt wurden. In dem obern leeren Raume des Fasses waren einige Oeffnungen gebohrt, durch welche die Luft mit der Flüssigkeit in Berührung kommen konnte. Die Oxydation erfolgte nur auf der Oberfläche, und ging desshalb nur äusserst langsam von statten. Häufig bildete sich blos Aldehyd, welches

sich bei der höhern Temperatur verflüchtigte, und es blieb zuletzt nichts übrig, als eine fad schmeckende Flüssigkeit, in welcher weder Weingeist noch Essigsäure enthalten war. Wurden weingeistige Flüssigkeiten angewandt, welche noch organische Stoffe aufgelöst enthielten, wie Bier, Obstwein etc., so zersetzten sich dieselben gleichfalls, d. h. sie geriethen in die sogenannte faulige Gährung.

Was in früherer Zeit nur nach Verlauf mehrerer Monate erreicht werden konnte, wird gegenwärtig durch Benutzung zweckdienlicher Apparate in wenigen Stunden erlangt. Diese Schnellessigfabrikation besteht darin, dass der mit Hefe und Wasser verdünnte Weingeist in einzelne Tropfen vertheilt, und jeder Tropfen mit Luft in Berührung gebracht wird. Das gewöhnliche Verfahren ist folgendes: Ein Fass wird mit Hobelspähnen angefüllt. Aus dem Fass ist der obere Boden herausgenommen, und statt dessen ein cylinderischer Behälter eingepasst, dessen Boden aus lauter kleinen Oeffnungen, wie ein Seiher, besteht. Durch die Löcher sind kleine Bindfäden gezogen, welche oberhalb derselben einen Knoten haben, damit sie nicht durch die Oeffnungen hindurchfallen. Die Bindfäden haben den Zweck, den Weingeist, welcher in das cylinderische Gefäss gebracht wird, nur langsam in das Fass zu leiten. Die Hobelspähne, welche im Fass enthalten sind, werden zuvor mit sehr starkem Essig getränkt. Rings um das Fass herum sind Oeffnungen gebohrt, durch welche die Luft an allen Stellen in das Fass dringen kann. Im Cylinder sind mehrere offene Glasröhren angebracht, durch welche die Luft im Fasse entweichen kann. Der verdünnte Weingeist, nachdem er zuvor mit dem Ferment gemischt worden ist, wird in den Cylinder gebracht; derselbe sickert langsam auf die Hobelspähne, wird dadurch sehr vertheilt, und kommt in diesem vertheilten Zustande allenthalben mit Luft in Berührung. Die Oxydation erfolgt sogleich; die Temperatur erhöht sich in Folge derselben oft um das Doppelte, und ehe der Weingeist den Boden erreicht, ist er in Essigsäure umgewandelt, welche in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt. Unten am Fasse ist eine Röhre angebracht, aus welcher der Essig in dem Verhältnisse abfliesst, als der Weingeist in das Fass gelangt. Sollte noch unzersetzter Weingeist vorhanden sein, so wird die Operation wiederholt.

Ein guter Essig muss einen rein sauren Geschmack besitzen, und so stark sein, dass 2 Unzen 1 Drachme kohlensaures Kali sättigen. Wie aus dem rohen Essig reine Essigsäure gewonnen wird, s. m. S. 96.

Knallsäure.

$N_2 C_2 O$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 34,44. $O = 100$. 429,911.
100 Theile 41,17. C 35,30. O 23,53.

Die Knallsäure wurde von *Liebig* entdeckt und untersucht. Sie ist nicht im reinen Zustande bekannt, sondern nur in Verbindung mit Basen. Ihre Bildung S. 391. Auch kann 1 At. Weingeist und 2 At. salpetrige Säure 2 At. Knallsäure liefern.

	1 At. Weingeist	$C_4 H_{12} O_2$
	2 » Salpetrige Säure .	$N_4 \quad O_6$
		$N_4 C_4 H_{12} O_8$
bilden:	2 » Knallsäure . . .	$N_4 C_4 \quad O_2$
	6 » Wasser	$H_{12} O_6$
		$N_4 C_4 H_{12} O_8$.

Darstellung des knallsauren Silberoxyds und Quecksilberoxyduls. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul wird in sehr wenig Salpetersäure aufgelöst. Zu dieser Lösung wird Weingeist, und gleich darauf rauchende Salpetersäure gesetzt. Nach gelindem Erwärmen findet ein heftiges Aufbrausen statt; es entwickelt sich Salpeteräther in Menge, während sich ein weisses krystallinisches Pulver zu Boden setzt. Dieses Silber ist knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Wie schon S. 391 angegeben worden ist, gelingt die Darstellung der Säure mit andern Basen nicht, ohne Zweifel weil deren knallsaure Salze löslich sind. Dagegen lassen sich leicht knallsaure Salze darstellen, wenn knallsaures Silberoxyd mit Metallen in Berührung kommt, welche das Silber metallisch fällen. Wird z. B. knallsaures Silberoxyd mit Wasser angerührt, und mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht, so enthält die Lösung knallsaures Kupferoxyd. Wird knallsaures Silberoxyd mit Kali digerirt, so scheidet sich die Hälfte Silberoxyd aus, und in der Auflösung befindet sich ein Doppelsalz von knallsaurem Kali und knallsaurem Silberoxyd. Wird zu dieser Auflösung eine Säure gesetzt, so fällt doppelt knallsaures Silberoxyd zu Boden.

Eigenschaften der knallsauren Salze. Die knallsauren Salze zeichnen sich alle durch die Eigenschaft aus, mit Heftigkeit zu detoniren, und kommen in dieser Beziehung mit dem Chlorstickstoff und ähnlichen detonirenden Verbindungen überein. Wegen der Heftigkeit der Wirkung ist die Darstellung und Behandlung dieser Verbindungen äusserst gefährlich. Wird zu den knallsauren Salzen eine andere Sauerstoffsäure gesetzt, so zersetzt sich die Knallsäure

im Augenblick ihrer Abscheidung in Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak. Wird zu der Zersetzung eine Wasserstoffsäure angewandt, so entsteht ebenfalls Blausäure, und eine eigenthümliche Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Die Knallsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Cyansäure (S. 250). Jedenfalls aber sind die Bestandtheile in der Cyansäure auf andere Weise vereinigt, wie in der Knallsäure. Vielleicht ist die Knallsäure eine Verbindung von Stickstoffoxydul mit Kohle ($C_2 + N_2O$), und zwar beide Stoffe auf ähnliche Weise vereinigt, wie Jod und Stickstoff. Bei der Zersetzung der knallsauren Salze kann durch Reduction des Metalloxyds Kohlenoxyd gebildet und Stickstoff frei werden.

Aetheringas.

Oelbildendes Gas.

C_4H_8.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 28,52. $O = 100$. 355,666.
100 Theile C 85,7. H 14,3.

			Sp. Gew.
8	Maass	Kohlengas . . .	3,3752
+ 8	»	Wasserstoffgas	0,5544
= 4	»	ölbildendes Gas	3,9296.

$$1 \text{ » ölbildendes Gas} = \frac{3,9296}{4} = 0,9824.$$

Bildung. 1) Bei der trockenen Destillation vieler organischer, besonders wasserstoffreicher organischer Verbindungen.

2) Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Weingeist und 4 — 6 Theilen Schwefelsäure.

Darstellung. Ein Gemisch von 1 Theil wasserfreiem Weingeist und 4 Theilen Schwefelsäure wird bis zum Kochen erhitzt. Im Anfang entweicht etwas Weingeist, später etwas Aether, und zuletzt ölbildendes Gas, gemengt mit schwefliger Säure. Das Gas, welches sich entwickelt, wird zuerst durch eine Flasche mit Schwefelsäure geleitet, von welcher Weingeist und Aether aufgenommen werden, dann durch verdünnte Kalilauge, um die schweflige Säure zu entfernen.

Eigenschaften. Farbloses Gas, welches mit heller, stark leuchtender, weisser Flamme verbrennt. Das Aetheringas zeigt nicht

die geringste Reaction auf Pflanzenfarben. 100 Maass Wasser absorbiren 15 Maass Aetheringas.

Zersetzungen. 1) Wird es durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt es bei nicht zu hoher Temperatur in Grubengas und Wasserstoffgas, in der Weissglühhitze in Kohle und Wasserstoffgas.

2) Werden 1 Maass ölbildendes Gas und 3 Maass Sauerstoffgas in sehr starken Gefässen verpufft, so entstehen 2 Maass Kohlensäuregas. Da nun in 2 Maass Kohlensäuregas 2 Maass Sauerstoffgas enthalten sind, so folgt, dass das 3te Maass Sauerstoff mit 2 Maass Wasserstoffgas sich zu Wasser verbunden hat.

3) Wird 1 Maass ölbildendes Gas schnell mit 2 Maass Chlorgas gemengt und angezündet, so schlägt sich Kohle nieder, während Salzsäuregas entweicht. Die Kohle, welche sich absetzt, besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach Naphtalin.

Verbindungen des Aetherins.

Obgleich das Aetherin keine basische Reaction zeigt, so besitzt es doch die Fähigkeit, sich mit sauren Stoffen zu verbinden. So verbindet es sich mit der wasserfreien Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (Aetherin); ferner mit Chlor, Brom etc. zu Chlor-, Brom- etc.- Aetherin.

Das ölbildende Gas hat ganz die gleiche Zusammensetzung, wie das Weinöl (S. 423), und besitzt auch wie dieses die Fähigkeit, sich mit der Schwefelsäure zu verbinden.

Aetherinschwefelsäure.

Saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff.

$C_4\ H_8 + 2\ S\ O_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 108,84. $O = 100$. 1357,99.

100 Theile $C_4\ H_8$. 26,22. $S_2\ O_3$. 73,78.

Von *Regnault* entdeckt (S. 426.)

Bildung. 1) Beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Aetheringas.

2) Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreien Aether (S. 416.)

Darstellung. Vollkommen reines und trocknes ölbildendes Gas und wasserfreie Schwefelsäure werden gleichzeitig in einem trocknen Apparate mit einander in Berührung gebracht. Es findet sogleich eine Verbindung statt unter bedeutender Wärmeentwicklung, und es bildet sich eine weisse, krystallinische Substanz, die sich in strahligen Schichten an die Wände des Gefässes anlegt.

Eigenschaften. Das saure schwefelsaure Aetherin schmilzt bei 80°, und gesteht beim Erkalten von Neuem zu einer krystallinischen Masse.

Zersetzungen. Wird das saure schwefelsaure Aetherin in Wasser gelöst, so verwandelt es sich sogleich, indem es 1 At. Wasser aufnimmt, in Isäthionsäure (S. 425), oder in Aethionsäure? (S. 423).

Isäthionsäure.

$C_4 H_{10} O$ (?) $+ 2 SO_3$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 117,48. $O = 100$. 1470,476.

100 Theile $C_4 H_{10} O$? 31,83. SO_3 68,17.

Bildung. (S. 423 — 426.)

Darstellung. 1) Aetherinschwefelsäure wird in Wasser gelöst. Die Auflösung enthält ausser Isäthionsäure (oder Aethionsäure?) kein anderes Produkt.

2) Wasserfreier Aether wird bei 0° mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt. Die entstandene Syrup-artige Flüssigkeit ist ein Gemenge von Aetherschwefelsäure, Aetherinschwefelsäure, und enthält ausserdem noch eine eigenthümliche, noch nicht untersuchte Säure (S. 426). Die Flüssigkeit wird mit Aether und dann mit Wasser vermischt. Der Aether, welcher sich abscheidet, nimmt das vorhandene Weinöl auf. Die wässerige Auflösung, bestehend aus Isäthionsäure und Aetherschwefelsäure, wird so lange gekocht, bis keine Weingeistdämpfe mehr beobachtet werden, welche durch Zersetzung der Aetherschwefelsäure entstehen. Die Isäthionsäure erleidet beim Kochen keine Veränderung. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit kohlensaurem Baryt gesättigt; schwefelsaurer Baryt scheidet sich aus, während isäthionsaurer Baryt und eine Verbindung von Baryt mit der noch nicht untersuchten Säure in der Lösung bleiben. Die Lösung wird abgedampft, bis sich eine krystallinische Haut abscheidet; sie wird dann mit Weingeist vermischt, wodurch das nicht bekannte Barytsalz abgeschieden wird. Nach der Trennung dieses Salzes wird der aufgelöst gebliebene isäthionsaure Baryt mit Wasser verdünnt, und so lange gekocht, bis der Weingeist entfernt ist, und dann durch Schwefelsäure die Baryterde niedergeschlagen. Die Auflösung der Isäthionsäure wird bis zur Syrupsdicke abgedampft.

Eigenschaften. Die Isäthionsäure besitzt einen sehr starken sauren Geschmack, und gehört zu den stärkern Säuren; sie treibt die Essigsäure und die Salzsäure aus ihren Verbindungen.

Zersetzungen. 1) Wie bereits angegeben wurde, lässt sich die aus Aether dargestellte Isäthionsäure mit Wasser kochen, ohne zersetzt zu werden, die Säure hingegen nicht, welche durch Auflösen der Aetherinschwefelsäure erhalten wird. Sollte die letztere Aethionsäure sein, so würde sie bei der Darstellung der Isäthionsäure zerstört werden.

2) Wird die aus Aether gewonnene Syrups-dicke Säure erhitzt, so wird sie zersetzt. Aether wird keiner gebildet. Auch die isäthionsauren Salze erleiden beim Kochen keine Zersetzung.

3) Wird Kalihydrat mit isäthionsaurem Kali zusammengeschmolzen, so wird es ohne Schwärzung, aber unter starkem Aufblähen und Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt. Im Rückstande befindet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefligsaurem Kali. Aus diesem Versuche schliesst *Liebig*, dass in der Isäthionsäure Unterschwefelsäure enthalten sei (S. 424), weil unterschwefelsaure Salze sich auf gleiche Weise verhalten, während ätherschwefelsaures Kali, mit Kalihydrat erhitzt, schwefelsaures Kali und Weingeist liefere. *Regnault* glaubt jedoch, und sicher nicht ohne Grund, dass die Isäthionsäure erst bei einer viel höhern Temperatur zersetzt werde, als die Aetherschwefelsäure, und dass bei dieser hohen Temperatur eine theilweise Reduction der Schwefelsäure durch die organische Materie erfolge. Auffallend ist jedoch die Entwicklung von Wasserstoffgas. Enthält die Isäthionsäure Unterschwefelsäure, so müsste sie aus $C_4\ H_{10}\ O_2 + S_2\ O_5$ bestehen, indem die isäthionsauren Salze wasserfrei sind (S. 424).

Isäthionsaure Salze.

Obgleich die aus Aetherinschwefelsäure dargestellte Isäthionsäure (Aethionsäure ?) für sich sehr leicht zersetzt wird, so giebt sie doch mit den Salzbasen Salze, welche an Beständigkeit mit den, in welchen die aus Aether dargestellte Säure enthalten ist, übereinkommen. Die isäthionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Das Barytsalz $BO + (C_4\ H_{10}\ O) + 2\ SO_3)$ verliert bei 150° und im luftleeren Raum kein Wasser. In sehr hoher Temperatur zersetzen sich die Salze; es entwickelt sich dabei ein unangenehm riechendes Gas.

Althionsäure.

$C_4\ H_{10}\ O\ (?) + 2\ SO_3$.
Für sich nicht bekannt.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 117,48. $O = 100$. 1470,476.
100 Theile $C_4\ H_{10}\ O$ 31,83. SO_3 68,17.

Von *Regnault* entdeckt (S. 395).

Bildung. Die Althionsäure entsteht, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure oder Aether so lange erhitzt wird, bis sich ölbildendes Gas entwickelt.

Darstellung des althionsauren Baryts. Die Rückstände von der Darstellung des ölbildenden Gases werden in Wasser aufgelöst,

und mit Kalkmilch gesättigt. Die gesättigte Masse wird filtrirt und mit Kleesäure gefällt; die vom kleesauren Kalk abfiltrirte saure Lösung wird mit Barythydrat gesättigt, und der Ueberschuss vom Baryt durch Kohlensäure entfernt. Die Auflösung des althionsauren Baryts wird abgedampft, und zuletzt im luftleeren Raum eingetrocknet.

Eigenschaften des Barytsalzes. Dasselbe krystallisirt nur sehr schwierig in feinen strahligen Prismen, und ist bei weitem leichter löslich, als der ätherschwefelsaure Baryt. Nach *Regnault* zersetzt sich eine sehr concentrirte Lösung des Salzes in der Wärme, wie ätherschwefelsaurer Baryt (entsteht Weingeist?). Die Krystalle verlieren im luftleeren Raum Krystallwasser, und zeigen dann dieselbe Zusammensetzung, wie der isäthionsaure Baryt. Der althionsaure Kalk krystallisirt nicht. Das Kupfersalz krystallisirt, zeigt aber eine andere Krystallform, wie das ätherschwefelsaure Kupfer-Oxyd.

Verbindungen des Aetherins mit den Radicalen der Wasserstoffsäuren.

Chlorätherin.

Chloräther. Chlorkohlenwasserstoff. Oel des ölbildenden Gases.

$C_4\ H_8 + Chl_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 99,56. $O = 100$. 1240,96.

100 Theile $C_2\ H_4$ 28,4. Chl 71,6.

			Sp. Gew.
2	Maass	ölbildendes Gas . .	1,9648
+ 2	»	Chlorgas	2,8800
= 2	»	Chlorätheringas . .	4,8448
1	»	Chlorätheringas	$= \frac{4,8448}{2}$ 3,4224.

Das Chlorätherin war der Gegenstand vieler Untersuchungen, die besonders durch den Umstand veranlasst wurden, dass bei der Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas, Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. So betrachtete *Liebig* (Pogg. Ann. XXIV. 282.) das Chlorätherin als eine Verbindung von $(C_2\ Chl_5 + Chl_3\ H_3) + C_6\ H_{12}$. *Morin* fand (ibid. XIX. 61.) die Zusammensetzung $C\ Chl_2 + C_3\ H_6$; allein schon *Dumas* behauptete früher, dass das Chlorätherin aus ölbildendem Gase und Chlor bestehe (ibid. XXIV. 582 und XXXI. 669.), und diese Angabe wurde durch die neuesten Untersuchungen von *Regnault* (Ann. de chim. et de phys. LVIII. 301 und LIX. 358.) bestätigt. *Regnault* betrachtet jedoch das Chlorätherin als bestehend

aus $C_4 H_6 Chl_2 + Chl_2 H_2$, aus Gründen, die später erwähnt werden. Aus den Untersuchungen von *Regnault* hat sich mit Bestimmtheit herausgestellt, dass bei der Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas, neben Chlorätherin noch andere Substanzen entstehen, die nur durch mehrmalige Destillation mit Schwefelsäure entfernt werden können; und in der Bildung dieser Substanzen ist auch die Bildung der Chlorwasserstoffsäure zu suchen.

Darstellung. 1) Feuchtes, reines ölbildendes Gas und Chlorgas werden gleichzeitig in einen Ballon geleitet. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwicklung, wesshalb der Ballon kalt gehalten werden muss. Es entsteht eine flüssige Verbindung, welche rohes Chlorätherin genannt werden kann. Dasselbe wird einigemal mit Wasser gewaschen, um die freie Säure zu entfernen, und dann abwechselnd so lange über Schwefelsäure und Aetzkali destillirt, bis die Schwefelsäure nicht mehr geschwärzt, und keine Entwicklung von Salzsäure mehr beobachtet wird. 2) Wird ölbildendes Gas über einige Chlormetalle, wie über dritthalb Chlorantimon geleitet, so bildet sich beim Erwärmen Chlorätherin (*Wöhler*).

Eigenschaften. Das Chlorätherin hat einen angenehmen ätherischen Geruch, und ein spez. Gewicht von 1,256; es kocht bei 82,5°. Es schmeckt süss und gewürzhaft, brennt mit grüner, stark russender Flamme. Es lässt sich unzersetzt destilliren. Es ist in Wasser wenig löslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether.

Zersetzungen. 1) Wird das Chlorätherin längere Zeit der Einwirkung des Chlorgases, unter Mitwirkung des Sonnenlichts, ausgesetzt, so entstehen anderthalb Chlorkohlenstoff und Chlorwasserstoffsäure.

	½ At.	Chlorätherin	$C_2 H_4 Chl_2$
	4 »	Chlorgas	Chl_8
			$C_2 H_4 Chl_{10}$
bilden:			
	2 »	anderthalb Chlorkohlenst.	$C_2 Chl_6$
	2 »	Chlorwasserstoffsäure	$H_4 Chl_4$
			$C_2 H_4 Chl_{10}$.

2) Wird das Chlorätherin mit einer weingeistigen Lösung von Kali längere Zeit stehen gelassen, so schlägt sich Chlorkalium nieder, während Chlorätherid gebildet wird.

1 At.	Chlorätherin . .	$C_4 H_8 Chl_4$
1 »	Kali	$O K$
		$C_4 H_8 Chl_4 O K$

zerfallen in:

1 At.	Chlorätherid . .	$C_4\ H_6\ Chl_2$
1 »	Chlorkalium . . .	$Chl_2\ K$
1 »	Wasser	$H_2\ O$
		$C_4\ H_8\ Chl_4\ O\ K.$

3) Wird eine weingeistige Lösung von Chloräthérin mit einer Auflösung von doppelt Schwefelkalium in Weingeist einige Tage stehen gelassen, so fällt ein gelblich weisses Pulver zu Boden, welches vierfach Schwefeläthérin ist, während Chlorkalium gebildet wird.

1 At.	Chloräthérin	$C_4\ H_8\ Chl_4$
2 »	doppelt Schwefelkalium	$S_4\ K_2$
		$C_4\ H_8\ Chl_4\ S_4\ K_2$
bilden:		
1 »	vierfach Schwefeläthérin	$C_4\ H_8\ S_4$
2 »	Chlorkalium	$Chl_4\ K_2$
		$C_4\ H_8\ Chl_4\ S_4\ K_2.$

Chlorätherid.

Chloraldehyden (*Regnault.*) *Chloräthéroid* (*Mitscherlich.*)

$C_4\ H_6\ Chl_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 62,97. $O = 100$. 785,80.

100 Theile C 38,90. H 4,77. Chl 56,33.

8 Maass	Kohlengas	3,3752
6 »	Wasserstoffgas	0,4128
2 »	Chlorgas	4,8800
= 4 »	Chloräthéridgas . . .	8,6680

$$1 \text{ » Chloräthéridgas} = \frac{8{,}6680}{4} = 2{,}1670.$$

oder:

2 Maass Aethéridgas	8 M. Kohlengas	3,3752
	6 » Wasserstoffgas	0,4128
+ 2 » Chlorgas		4,8800
= 4 » Chloräthéridgas		8,6680.

Von *Regnault* entdeckt und analysirt (l. c.)

Darstellung. Chloräthérin wird so lange mit einer weingeistigen Kalilösung zusammengebracht, bis kein Chlorkalium mehr sich abscheidet. Sodann wird die Flüssigkeit bis auf 30° erwärmt;

das Chlorätherid entweicht, und kann über Wasser als Gas aufgefangen werden. Bei — 18° geht es in den flüssigen Zustand über.

Eigenschaften. Es besitzt einen süssen, Knoblauch-artigen Geruch; ist in Weingeist und Aether löslich; brennt mit grüner Flamme.

Zersetzungen. Kalium zeigt in der Kälte keine Einwirkung. Beim Erhitzen bildet sich unter Feuerentwicklung Chlorkalium; es scheidet sich Kohle aus, welche einen Geruch nach Naphtalin zeigt.

Bromätherin.

Bromäther. Bromkohlenwasserstoff.

$C_4\ H_8 + Br_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 185,30. $O = 100$. 2312,20.

100 Theile $C_2\ H_4$ 15,00. Br. 85,20.

			Sp. Gew.
2	Maass	ölbildendes Gas . .	1,9648
2	»	Bromgas	10,7860
= 2	»	Bromätheringas . .	12,7508

$$1 \text{ » Bromätheringas } = \frac{12,7508}{2} = 6,3754.$$

Regnault (l. c.); ferner Pogg. Ann. XXXVII. 522.

Darstellung. In einen mit ölbildendem Gase gefüllten Kolben, welcher mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, wird so lange Brom unter beständigem Schütteln in kleinen Quantitäten zugeführt, als dasselbe noch seine Farbe verliert. Die erhaltene Flüssigkeit wird einigemal über Schwefelsäure und Kalihydrat destillirt.

Eigenschaften. Das Bromätherin ist eine dünnflüssige, ätherisch riechende Flüssigkeit, von durchdringend süssem Geschmack. Wenige Grade unter 0° geht sie in den festen Zustand über. Sie siedet bei 129°, und zeigt ein spez. Gewicht von 2,164. Vom Chlor und Kalium wird sie zersetzt.

Das Bromätherin zerfällt, mit einer weingeistigen Lösung zusammengebracht, in Bromätherid, Bromkalium und Wasser.

Bromätherid.

Bromaldehyden. Aldehydenbromid. Bromätheroid.

$C_4\ H_6 + Br_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 105,17. $O = 100$. 1321,43.

100 Theile C 23,136. H 2,833. Br. 74,031.

			Sp. Gew.
8 Maas	Kohlengas		3,3752
6 »	Wasserstoffgas		0,4128
2 »	Bromgas		10,7760
= 4 »	Bromätheridgas		14,5640

$$1 \text{ » Bromätheridgas} = \frac{14{,}5640}{4} = 3{,}6420.$$

Von *Regnault* entdeckt.

Darstellung. Wie das Chlorätherid.

Eigenschaften. Bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, geht aber durch Erkaltung in den flüssigen Zustand über, und stellt dann eine farblose, äusserst dünnflüssige, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar von 1,52 spez. Gewicht. Im Wasser ist das Gas ziemlich leicht löslich.

Mit Chlor oder Brom längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, soll sich nach *Regnault* Chlor- oder Bromätherin bilden.

Jodätherin.

Jodäther. Jodkohlenwasserstoff.

$C_4\ H_8 + Jd_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 281,44. $O = 100$. 3510,16.

100 Theile $C_2\ H_4$ 10,07. Jd. 89,93.

2 Maass	ölbildendes Gas	. . .	1,9648
+ 2 »	Jodgas		17,4022
= 2 »	Jodätheringas ?		19,3670

$$1 \text{ » Jodätheringas} = \frac{19{,}3670}{2} = 9{,}6820.?$$

Darstellung. In einen langhalsigen Kolben, welcher etwas Jod enthält, und auf 50—60° erwärmt ist, wird durch eine lange Schenkelröhre ölbildendes Gas geleitet. Das Jod beginnt zu schmelzen, nimmt eine braune Farbe an, und im Halse des Kolbens setzen sich gelbliche Nadeln ab, die bei fortgesetzter Einwirkung des ölbildenden Gases ganz weiss werden. Diese Krystalle werden mit etwas Ammoniak-haltigem Wasser abgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Das Jodätherin erscheint in seideglänzenden Nadeln von ätherartigem, sehr lebhaftem, durchdringendem Geruch, der Kopfweh bewirkt und zu Thränen reizt. Es zersetzt sich freiwillig, selbst im luftleeren Raume, und besonders schnell unter Einwirkung des Lichts. Es schmilzt bei 73°; in höherer Temperatur wird es braun, und zersetzt sich vollständig. Es ist unlöslich

in Wasser, und in Alkohol viel weniger löslich, als Chlor- oder Bromätherin. Chlor zersetzt das Jodätherin; es entsteht Chlorjod und Chlorätherin. Kalium zersetzt es in der Kälte. Das Kali wirkt nur in der weingeistigen Lösung zersetzend, und erzeugt Jodätherid.

Jodätherid.

Jodaldehyden. Aldehydenjodid. Jodätherid.

$C_4\ H_6 + Jd_2$. ?

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 153,98. $O = 100$. 1921,41.

			Sp. Gew.
8	Maass	Kohlengas	3,3752
6	»	Wasserstoffgas	0,4128
2	»	Jodgas	17,4022
= 4	»	Jodätheridgas	21,1902

$$1 \text{ » Jodätheridgas} = \frac{21,1902}{4} = 5,2950.$$

Von *Regnault* entdeckt. (l. c.)

Darstellung. Jodätherin wird mit einer weingeistigen Lösung von Kali übergossen. Die Einwirkung ist anfangs sehr heftig, sie hört aber nach eniger Zeit auf, und muss desshalb durch eine Wärme von 50 — 60° unterstützt werden. Das Gas, welches sich entwickelt, wird durch einen stark abgekühlten Apparat geleitet, in welchem sich das Jodätherid verdichtet, während ölbildendes Gas entweicht.

Eigenschaften. Das Jodätherid hat einen Lauchgeruch. Es fehlen aber noch bestimmte Untersuchungen über dasselbe.

Vierfach Schwefelätherin.

$C_4\ H_8 + S_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,0. $O = 100$. 1160,32.

100 Theile $C_2\ H_4$ 30,87. S 69,87.

Bildung. Ist bereits S. 487 angegeben worden.

Darstellung. Eine Auflösung von doppelt Schwefelkalium in Weingeist wird mit Chlorätherin mehrere Tage stehen gelassen. Es scheidet sich während dieser Zeit ein gelblich weisses Pulver aus, gemengt mit Chlorkalium. Wenn keine Vermehrung dieser Substanzen mehr bemerkt wird, so wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, und das Chlorkalium durch Waschen mit Wasser entfernt.

Eigenschaften. Das vierfach Schwefelätherin stellt ein äusserst zartes Pulver dar, ohne krystallinisches Ansehen. Es besitzt einen süsslichen Geruch, und einen ähnlichen Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, und in Weingeist sehr schwer löslich. Es brennt mit blauer Flamme. Es schmilzt etwas über 100° unzersetzt.

Zersetzungen. 1) Wird das Schwefelätherin einer trockenen Destillation unterworfen, so fängt es an zu kochen; es entwickeln sich brennbare Gase, und zugleich destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, welche Schwefel-haltig ist; im Rückstand bleibt eine schwammige Kohle, welche noch etwas Schwefel enthält.

2) Es kann mit einer concentrirten Auflösung von Kali gekocht werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

3) Wird das vierfach Schwefelätherin mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entwickelt sich mit grosser Heftigkeit Stickoxydgas und salpetrige Säure, während eine eigenthümliche aus Schwefelkohlenwasserstoff und Schwefelsäure bestehende Säure nebst freier Schwefelsäure gebildet werden.

1 At. vierfach Schwefelätherin . .	C_4	H_8	S_4		nimmt auf
aus der Salpetersäure				$O_{16}\frac{1}{2}$	
	C_4	H_8	S_4	$O_{16}\frac{1}{2}$	

und bilden:

1 At. Schwefelätherinschwefelsäure	C_2	H_6	$S_2\frac{1}{2}$	O_7
$1\frac{1}{2}$ » Schwefelsäure			$S_1\frac{1}{2}$	$O_4\frac{1}{2}$
2 » Kohlensäure	C_2			O_4
1 » Wasser		H_2		O
	C_4	H_8	S_4	$O_{16}\frac{1}{2}$.

Wird statt rauchender Salpetersäure verdünnte angewandt, so findet im ersten Augenblick keine Einwirkung statt; nach einiger Zeit aber erwärmt sich das Ganze, und es treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei Einwirkung der rauchenden Säure. Wird die entstandene Lösung, nach beendigter Einwirkung, im Wasserbade eingedampft, so bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche von freier Schwefelsäure umgeben ist. Vollständig lässt sich der Schwefel nicht oxydiren.

Halbschwefelätherinschwefelsäure.

Wasserfrei nicht bekannt.

Für sich und in dem bei 140° getrockneten Barytsalz.

$(C_2\ H_4\ S\frac{1}{2})\ 2.\ SO_3 + aq.$

Die Sättigungscapacität beträgt die Hälfte der vorkommenden Schwefelsäure. Das bei 140° getrocknete Barytsalz besteht aus:

1 At. schwefelsaurem Baryt .	$(SO_3) +$	BO
+ 1 » schwefels. Schwefelätherin	$(SO_3) + C_2\ H_4\ S\frac{1}{2}$	
= 1 » schwefelätherinschwefelsaurem Baryt	$2(SO_3) + C_2\ H_4\ S\frac{1}{2} + BO.$	

Die analytischen Resultate dieser Säure, welche von mir und *S. Weidmann* untersucht wurde, werden in Pogg. Annalen mitgetheilt werden.

Darstellung. Die aus Halbätherinschwefelsäure und aus Schwefelsäure bestehende Masse, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf doppelt Schwefelätherin erhalten wird, wird abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und zur Entfernung der Salpetersäure von Neuem im Wasserbade verdunstet. Diese Operation kann einigemal wiederholt werden. Ist die Salpetersäure entfernt, so wird die im Wasser gelöste Masse mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält den schwefelätherinschwefelsauren Baryt aufgelöst. Aus demselben wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, und durch Verdunsten der wässerigen Lösung die Schwefelätherinschwefelsäure gewonnen.

Eigenschaften. Die Säure besitzt eine grosse Neigung zu krystallisiren, und ist sehr beständig. Sie besitzt einen sauren Geschmack, und ist nicht destillirbar.

Halbschwefelätherinschwefelsaure Salze.

Das Barytsalz, welches auf die bereits angegebene Weise gewonnen wird, erscheint beim Abdampfen als eine weise krystallinische Masse. Auf glühender Kohle wird es zerstört, ohne zu verpuffen. Wird das Salz einer trocknen Destillation unterworfen, so entwickelt sich zuerst Wasser, dann brenzliche Schwefel-haltige Produkte, schweflige Säure, und als Rückstand bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Kohle. Bei 140° verliert das Salz kein Wasser.

Die Salze dieser Säure scheinen alle in Wasser löslich zu sein; wenigstens giebt eine Auflösung des Barytsalzes mit keinem andern Salze einen Niederschlag.

Ueber die Zusammensetzung der Halbätherinschwefelsäure.

1) Eine aus Schwefelsäure und Schwefelkohlenwasserstoff bestehende Säure ist bis jetzt noch nicht bekannt, und die Entdeckung der Schwefelätherinschwefelsäure scheint die schon mehrmals ausgesprochene Ansicht zu bestätigen, dass in den organischen Verbindungen die sauren nicht metallischen Stoffe sich wechselseitig vertreten können, ohne dass durch eine solche Vertretung der saure oder basische Charakter einer solchen Verbindung verloren geht. Wird von dieser Ansicht ausgegangen, so erscheint die genannte Säure der Isäthionsäure analog zusammengesetzt; nur wird der Sauerstoff durch Schwefel vertreten.

2) Sie könnte jedoch auch betrachtet werden als eine Verbindung von Schwefelsäure mit anderthalb schwefligsaurem Kohlenwasserstoff.

1 At. Schwefelsäure	$(S\ O_3)$
$1\frac{1}{2}$ » schweflige Säure }	$(S_1\frac{1}{2}\ O_3)$
1 » Kohlenwasserstoff }	$C_2\ H_4$
1 » Wasser	aq.
= 1 » Schwefelätherinschwefelsäure .	$C_2\ H_4\ S_2\frac{1}{2}\ O_6$ aq.

Jedoch scheint diese Formel sehr gezwungen. Da das Barytsalz bei 140° kein Wasser verliert, so könnte auch angenommen werden, das At. Wasser sei nicht als solches, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff im Salze enthalten; eine wahrscheinliche Formel liesse sich aber dann nicht berechnen.

Dreifach Schwefelätherinschwefelwasserstoff.

$C_4\ H_{10}\ S_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,96. $O = 100$. 1172,80.

100 Theile C 26,08. H 5,32. S 68,60.

1 At. dreifach Schwefelätherin .	$C_4\ H_8\ S_3$
+ 1 » Schwefelwasserstoff . .	$H_2\ S$
= 1 » Schwefelätherinwasserstoff	$C_4\ H_{10}\ S_4$

oder

1 » Aethyl	$C_4\ H_{10}$
4 » Schwefel	S_4
= 1 » 4fach Schwefeläthyl ? . .	$C_4\ H_{10}\ S_4$.

Bildung. Bei der Einwirkung des Oels des ölbildenden Gases (wie es durch unmittelbares Zusammenbringen von Chlor und ölbildendem Gas, ohne vorherige Reinigung, erhalten wird) auf doppelt Schwefelkalium, entsteht neben dem vierfach Schwefelätherin auch dreifach Schwefelätherinschwefelwasserstoff.

Darstellung. Wird die weingeistige Flüssigkeit, aus welcher sich das vierfach Schwefelätherin abgeschieden, einer Destillation unterworfen, so bleibt im Rückstand ein Gemenge von Chlorkalium und der genannten Schwefelverbindung. Dieser Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, und im Wasserbade längere Zeit geschmolzen.

Eigenschaften. Der dreifach Schwefelätherinschwefelwasserstoff besitzt eine blassgelbe Farbe, ist spröde und schmilzt weit unter dem Siedpunkte des Wassers zu einem gelblichen, durchsichtigen Oele. In höherer Temperatur wird er zersetzt, und brennt mit blauer Flamme wie Schwefel.

Dass das rohe Oel des ölbildenden Gases ausser Chlorätherin noch verschiedene Verbindungen enthält, ist bereits im Vorhergegangenen gezeigt worden. Ohne Zweifel entsteht diese Schwefelverbindung durch Zersetzung einer entsprechenden Chlorverbindung, welche sich in dem rohen Oele vorfindet.

Aus dem weingeistigen Destillat, welches bei der Bereitung des Schwefelätherin-Schefelwasserstoffs gewonnen wird, schlägt sich beim Vermischen mit Wasser ein weisses, sehr lockeres Pulver nieder, welches ebenfalls aus Schwefel, Kohle und Wasserstoff besteht, im Wasserbade unschmelzbar ist, in höherer Temperatur sich zersetzt, und angezündet brennt unter Verbreitung von schwefliger Säure. Es wurde jedoch nur in so geringer Menge erhalten, dass eine Elementaranalyse nicht vorgenommen werden konnte.

Thialöl.

Schwefelöl, Lauchöl.

Ob das von *Zeise* entdeckte Thialöl (Pogg. Ann. XXXI. 369.) eine Verbindung ist von 3 At. Schwefel auf 1 At. Weinöl + 1 At. Schwefelwasserstoff (S. 422), oder von 3 At. Schwefel auf 1 At. Aetherin mit Schwefelwasserstoff, lässt sich nicht bestimmen, weil es bis jetzt an einer Elementaranalyse dieser Substanz fehlt, und seine Zersetzungen noch nicht gehörig bekannt sind.

Bildung. (S. 422).

Eigenschaften. Das Thialöl ist tropfbarflüssig, schwach gelblich, besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, ist schwerer als Wasser, flüchtig, und wird durch Alkalien nicht zersetzt.

Betrachtungen über das Aetherin und Aetherid, und über deren Verbindungen mit Chlor, Brom etc.

Die Bildung des Chlorätherins und die Zersetzung dieser Verbindung in Chloräthcrid, kommt ganz mit der Bildung des Chlorbenzins und des Chlorbenzids überein (S. 205—207). Das Aetherin selbst kann daher auch als eine Verbindung von Aetherid und Wasserstoff betrachtet werden.

1 At. Aetherid		$C_4 H_6$
+ 2 » Wasserstoff	. . .	H_2
= 2 » Aetherin		$C_4 H_8$.

Nach dieser Ansicht müsste Aetherin mit $C_4 H_6 + H_2$ bezeichnet werden. Das Chlorätherin würde demnach eine Verbindung darstellen von Chlorätherid mit Chlorwasserstoffsäure. Die Reihe der Aetherinverbindungen wäre demnach:

Chlorätherid	. . .	$C_4 H_6 Chl_2$
Chlorätherin	. . .	$C_4 H_6 Chl_2 + Chl_2 H_2$
Bromätherid	. . .	$C_4 H_6 Br_2$
Bromätherin		$C_4 H_6 Br_2 + Br_2 H_2$
Jodätherid		$C_4 H_6 Jd_2$
Jodätherin		$C_4 H_6 Jd_2 + Jd_2 H_2$.
vierfach Schwefelätherin	. .	$C_4 H_6 S_3 + S H_2$.

Diese Ansicht hat *Regnault* über die Natur dieser Verbindungen zuerst geäussert, und sie scheint jetzt allgemein angenommen worden zu sein. Da in allen diesen Verbindungen ein gemeinschaftlicher Kohlenwasserstoff $C_4 H_6$ angenommen wird, so lassen sie sich natürlich auch als Verbindungen eines gemeinschaftlichen Radicals betrachten. Dieses Radical hat *Regnault* Aldehyden genannt, und kommt in seiner Zusammensetzung mit dem Acetyl (S. 471) überein. Das Chlorätherid wäre demnach die dem Acetyloxyd entsprechende Chlorverbindung, und das Chlorätherin würde in seiner Zusammensetzung mit dem Aldehyd übereinkommen.

Chlorätherid = Acetyloxyd

$$(C_4 H_6) Chl_2 = (C_4 H_6) O$$

Chlorätherin = Aldehyd

$$(C_4 H_6) Chl_2 + Chl_2 H_2 = (C_4 H_6) O + OH_2.$$

Das vierfach Schwefelätherin würde die dem Essigsäurehydrat entsprechende Schwefelverbindung sein.

Vierfach Schwefelätherin = Essigsäurehydrat

$$(C_4 H_6) S_3 + SH_2 = (C_4 H_6) O_3 + OH_2.$$

Auch das spez. Gewicht des Chlorätherids stimmt ganz mit dieser Ansicht überein

	1 Volumen	Acetyl	1,8920
	1 »	Chlorgas	2,4400
=	2 »	Chloracetylgas . .	4,3320
	1 »	Chloracetylgas	$= \frac{4,3320}{2} = 2,1660.$

Chlorätherid, Bromätherid etc. würden sich demnach zum Acetyl verhalten, wie Chloräthyl, Bromäthyl etc. zu Aethyl, und das Chlorätherin, Bromätherin etc. würden die dem Aethylcyanwasserstoff etc. entsprechenden Verbindungen darstellen.

Wäre diese Ansicht richtig, so müsste das Chlorätherin und Chlorätherid bei ihrer Zersetzung mit Kali, Aldehyd bilden, und durch Einwirkung des Kalis auf Schwefelätherin müsste Essigsäure gebildet werden; es findet aber weder das eine noch das andere

statt, auch wenn die Stoffe sehr lange mit einander in Berührung gelassen werden. Ein organisches Radical lässt sich nur dann in verschiedenen Verbindungen annehmen, wenn das Radical willkürlich auf Sauerstoff, Chlor, Brom etc. übertragen werden kann. Das Vorkommen des Aethyls im Aether, im Weingeist, im Chloräthyl, wird auf das bestimmteste gezeigt durch die Zersetzung des Chloräthyls durch Alkalien, weil Weingeist und Chlorkalium gebildet wird. So lange aber nicht nachgewiesen werden kann, dass Chlorätherin sich in Aldehyd verwandeln lässt, so lange kann von einem gemeinschaftlichen Radical in Chlorätherin und Aldehyd nicht die Rede sein. Die Verbindung $C_4\ H_6$ verhält sich zum Acetyl ganz auf gleiche Weise, wie die Isäthionsäure zur Aetherschwefelsäure; ebenso wenig wie bei der Zersetzung der Isäthionsäure sich Weingeist gewinnen lässt, lässt sich aus $C_4\ H_6\ Chl_2$ Aldehyd darstellen. Vielleicht ist auch Chlorätherid $= C_4\ H_4 + Chl_2\ H_2$, und Chlorätherin $= C_4\ H_4 + 2\,Chl_2\ H_2$. Am einfachsten ist daher vor der Hand anzunehmen, dass im Chlorätherin Chlor und ölbildendes Gas als solche mit einander verbunden sind, und dass erst durch Einwirkung von Alkalien durch Zersetzung dieser Verbindung Chlorätherid gebildet wird, ganz auf gleiche Weise wie durch Zersetzung des Chlorbenzins, Chlorbenzid entsteht.

Anderthalb Chlorkohlenstoff.

Fester Chlorkohlenstoff.

$C_2\ Chl_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 118,87. $O = 100$. 1328,28.

100 Theile C 10,15. Chl 89,85.

			Sp. Gew.
4	Maass	Kohlengas	1,6876
+ 6	»	Chlorgas	14,6400
= 4	»	Chlorkohlengas ? . .	16,3276
1	»	Chlorkohlengas	$= \frac{16,3276}{4} = 4,0819$. ?

Bildung. (S. 486).

Darstellung. 1) Chlorätherin wird bis zum Kochen erhitzt, und fortwährend Chlor darüber geleitet. 2) Chlorätherin und Chlorgas werden in einer grossen Flasche längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Die weisse, krystallinische Masse wird mit Wasser abgespült, in Aether gelöst, und durch Verdunsten des Aethers in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Krystalle, welche bei 160° schmelzen und bei 180° kochen. Der Chlorkohlenstoff besitzt einen aromatischen Geruch, aber keinen Geschmack.

Zersetzungen. Wird der Chlorkohlenstoff durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so zerfällt er in einfach Chlorkohlenstoff und in Chlorgas.

	1 At. anderthalb Chlorkohlenstoff .	$C_2\ Chl_6$
zerfällt in:		
	1 » einfach Chlorkohlenstoff . .	$C_2\ Chl_4$
	1 » Chlor	Chl_2
		$C_4\ Chl_6$.

Einfach Chlorkohlenstoff.

Flüssiger Chlorkohlenstoff.

$C_2\ Chl_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,10. $O = 100$. 1038,20.

100 Theile C 76,20. Chl 23,80.

			Sp. Gew.
4	Maass	Kohlengas	1,6876
+ 4	»	Chlorgas	9,7600
= 4	»	Chlorkohlengas ? . .	11,4476

$$1 \text{ » Chlorkohlengas} = \frac{11,4476}{4} = 2,8619.\ ?$$

Eigenschaften. Dünnflüssig, kocht bei 71 — 77°, in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Wird dieser Chlorkohlenstoff mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht wieder anderthalb Chlorkohlenstoff. Es besitzt also diese Verbindung die Fähigkeit, sich direct mit Chlor zu verbinden. Wird das Chlorätherin als $C_4\ H_6\ Chl_2 + Chl_2\ H_2$ betrachtet, so würde die Bildung des anderthalb Chlorkohlenstoffs darin bestehen, dass zuerst $C_4\ Chl_8$ gebildet, indem an die Stelle des Wasserstoffs eine gleiche Anzahl Atome Chlor treten, und $C_4\ Chl_8$ durch Aufnahme von Chl_4 in $C_4\ Chl_{12}$ verwandelt werde.

Chlorformyl.

Chloroform (*Dumas*). *Formylsuperchlorid* (*Berzelius*). *Chlorätherid* (*Mitscherlich*).

$C_2\ H_2 + Chl_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 119,67. $O = 100$. 1493,34.

100 Theile C 10,24. H 0,83. Chl 88,93.

			Sp. Gew.
4 Maass	Kohlengas		1,6856
2 »	Wasserstoffgas	. . .	0,1376
6 »	Chlorgas		14,6400
= 4 »	Chlorformylgas	. . .	16,4632
1 »	Chlorformylgas	=	$\frac{16,4632}{4}$ = 4,1158.
4 »	Kohlengas		1,6856
+ 2 »	Wasserstoffgas	. . .	0,1376
= 2 »	Formylgas		1,8232
1 »	Formylgas		0,9116
+ 3 »	Chlorgas		7,3200
= 2 »	Chlorformylgas	. . .	8,2316
1 »	Chlorformylgas	=	$\frac{8,2316}{2}$ = 4,1158.

Das Chlorformyl wurde früher für Chlorkohlenstoff gehalten; *Dumas* zeigte zuerst seine richtige Zusammensetzung (S. 392).

Bildung. 1) Bei der Destillation von verdünntem Weingeist mit Chlorkalk (S. 392).

2) In eine Auflösung von Kali in Weingeist wird etwas Chlor geleitet.

3) Bei der Destillation von Holzgeist, Xylit etc. mit Chlorkalk.

4) Bei der Zersetzung des Chlorals durch Alkalien etc. etc.

Darstellung. 3 Pfund Wasser werden mit 2 Unzen Weingeist vermischt, und die Mischung mit 1 Pfund Chlorkalk destillirt. Die Destillation wird unterbrochen, nachdem 2—3 Unzen übergegangen sind. Das Chlorformyl wird mit Wasser gewaschen, und über Schwefelsäure destillirt.

Eigenschaften. Das Chlorformyl ist dünnflüssig, besitzt einen angenehmen Geruch und süssen ätherischen Geschmack; sein spez. Gewicht ist 1,48, sein Siedpunkt liegt bei 60,8°. Brennt nur sehr schwierig. In Wasser unlöslich. Mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Zersetzungen. 1) Wird das Chlorformyl mit einer Kalilauge gekocht, so wird es theilweise zersetzt; es entstehen Chlorkalium und Ameisensäure.

1 At. Chlorformyl	. .	$C_2 H_2$		Chl_6
3 » Kali			O_3	K_3
		$C_2 H_2$	O_3	$Chl_6 K_3$

zerfallen in:

1 At. Ameisensäure	. .	$C_2 H_2 O_3$
3 » Chlorkalium	. .	$Chl_6 K_3$
		$C_2 H_2 O_3 Chl_6 K_3$.

2) Kalium zersetzt in der Kälte nicht das Chlorformyl; wird es aber in seinem Dampfe erhitzt, so entzündet es sich unter Explosion.

Bromformyl.

Bromoform. Formylsuperbromid. Bromätherid.

$C_2 H_2 + Br_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 248,43. $O = 100$. 3100,23.

100 Theile C 4,93. H 0,40. Br. 94,67.

	1 Maass	Formylgas	0,9116
+	3 »	Bromgas	16,1790
=	2 »	Bromformylgas . .	17,0906

1 » Bromformylgas $= \frac{17,0906}{2} = 8,5453$.

Bildung. Das Bromformyl entsteht auf gleiche Weise, wie das Chlorformyl.

Darstellung. Durch Destillation von verdünntem Weingeist, Aceton, Holzgeist etc. etc. mit Bromkalk.

Eigenschaften. Ist weniger flüchtig, als Chlorformyl, und wird durch Kochen mit Kali leichter zerlegt. In den übrigen Eigenschaften kommt es ganz mit Chlorformyl überein.

Jodformyl.

Jodoform. Jodätherid.

$C_2 H_2 + Jd_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 392,64. $O = 100$. 4900,27.

100 Theile C 3,12. H 0,26. Jd. 96,62.

	1 Maass	Formylgas	0,9116
+	3 »	Jodgas	26,1033
=	2 »	Jodformylgas ? . .	27,0149

1 » Jodformylgas ? $= \frac{27,0149}{2} = 13,5174$. ?

Das spez. Gewicht des Jodformylgases kann nicht direct bestimmt werden, weil es sich zersetzt.

Bildung. Bei der Einwirkung des Jods auf eine Lösung von Kali in Weingeist.

Darstellung. Nach *Mohr* (Annal. de Pharmac. XIX. 12 — 15.) wird das Jodformyl in reichlichster Menge nach folgender Vorschrift erhalten. 60 Gran Jod, 50 Gran kohlensaures Kali, 60 Gran Weingeist, welcher mit 3 Th. Wasser verdünnt worden ist, werden in einem Kolben mit langem Halse so lange gekocht, bis die Farbe des Jods verschwunden ist. Hierauf wird die Masse mit Wasser verdünnt, und das Jodoform, welches in Wasser unlöslich ist, durch Waschen mit Wasser von den anhängenden Salzen befreit.

Jodformyl wird auch gewonnen, wenn zu einer concentrirten Auflösung von Jod in Weingeist, so lange in Weingeist gelöstes Kali gesetzt wird, bis Entfärbung eingetreten ist. Sodann wird die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt, wodurch das Jodformyl gefällt wird. Das Jodformyl ist in Weingeist löslich, und kann durch Verdunsten der weingeistigen Lösung in Krystallen erhalten werden.

Eigenschaften. Das Jodformyl erscheint in gelben, perlmutterglänzenden Blättchen, welche einen Safran-artigen Geruch besitzen. Beim Erhitzen wird es zum Theil zersetzt; es entwickeln sich Joddämpfe, während Kohle zurückbleibt. Die Auflösung in Weingeist besitzt einen süssen Geschmack. Wird diese mit Kali zusammengebracht, so bildet sich ameisensaures Kali und Jodkalium.

Wird Jodformyl mit Sublimat destillirt, so entstehen Jodquecksilber, Chlorjod und eine ätherische Flüssigkeit, welche für flüssigen Jodkohlenstoff gehalten wird.

Bouchardet glaubt durch Erhitzen von Zinnober mit Jodformyl ein Schwefelformyl erhalten und gefunden zu haben, dass es auch Verbindungen von Chlorjod, Bromjod etc. mit Formyl gebe. Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium giebt mit Formylchlorid kein Schwefelformyl.

Bonnet giebt an, ein Cyanformyl erhalten zu haben durch Destillation von Chlorkalk mit Berlinerblau oder Cyanquecksilber.

Ueber die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Formyl.

Die Zersetzungen dieser Verbindungen durch Kali in Ameisensäure und in Chlor-, Brom- oder Jodkalium, sprechen bestimmt für ein gemeinschaftliches Radical in der Ameisensäure und in den genannten Verbindungen. Dieses Radical wird Formyl genannt, und das Chlorformyl ist die der Ameisensäure entsprechende Chlorverbindung; so ist also

1 At. Formyl + 3 At. Sauerstoff = Ameisensäure
1 » » + 6 » Chlor = Chlorformyl
1 » » + 6 » Brom = Bromformyl
u. s. w.

Würde jedoch die Ameisensäure als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser angesehen werden, so würde z. B. das Chlorformyl als eine Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff erscheinen

$$C_2\ Chl_4 + H_2\ Chl_2.$$

und die Bildung der Ameisensäure durch Zersetzung mit Kali würde darin bestehen, dass durch Zersetzung von $C_2\ Chl_4$ Chlorkalium und Kohlenoxyd gebildet würden, welche im Momente ihres Entstehens 1 At. Wasser aufnehmen. Wenn jedoch die sauren Eigenschaften der Ameisensäure berücksichtigt werden, so verliert die letzte Hypothese sehr viel an ihrer Wahrscheinlichkeit. Die Existenz eines Formyls angenommen, so würden also die Zersetzungsprodukte des Weingeists zur Annahme von 4 basischen zusammengesetzten Radicalen berechtigen.

Aethyl	Aetherin	Acetyl	Formyl
$(C_4\ H_{10})$	$(C_4\ H_8)$	$(C_4\ H_6)$	$(C_4\ H_4)$

Acetyl und Formyl entstehen aus Aethyl durch Wasserstoffentziehung; ebenso kann auch Fermyl aus Acetyl entstehen. Diese Verwandlung des einen Radicals in das andere zeigt zugleich, was von der Beständigkeit der organischen Radicale zu halten ist, und dass die Begriffe, die in der unorganischen Chemie über die Radicale herschen, nicht in ihrer ganzen Ausdehnung in die organischen Verbindungen übergetragen werden dürfen.

Chloral.

$C_4\ H_2\ O_2\ Chl_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 147,72. $O = 100$. 1746,20.
100 Theile C 16,56. H 0,68. O 10,84. Chl 71,92.

			Sp. Gew.
8	Maass	Kohlengas	3,3752
2	»	Wasserstoffgas . . .	0,1376
2	»	Sauerstoffgas	2,2052
6	»	Chlorgas	14,6400
= 4	»	Chloralgas	20,3580

$$1 \text{ » Chloralgas} = \frac{20,3580}{4} = 5,0895.$$

1 Maass	Chlorformylgas	} ? . . .	4,1158
+ 1 »	Kohlenoxydgas	. . .	0,9732
= 1 »	Chloralgas		5,0880
{ 4 Maass / ½ » / 3 »	Kohlengas / Sauerstoffgas / Chlorgas	}	9,5589
+ 1 »	Wassergas		0,6239
= 2 »	Chloralgas		10,1828.

Das *Chloral* wurde von *Liebig* entdeckt. Nach seiner Analyse besteht das Chloral aus $C_9\ O_4\ Chl_{12}$ (Pogg. Annal. XXIV. 270.) Später zeigte *Dumas*, dass das Chloral Wasserstoff enthalte; die Formel $C_4\ H_2\ O_2\ Chl_6$ berechnete *Dumas* aus seiner Analyse, welche auch von *Liebig* anerkannt wurde (ibid. XXXI. 657.)

Bildung. Bei der vollständigen Zersetzung des wasserfreien Weingeists durch Chlor wird Chloral gewonnen (S. 392). Beim Aldehyd ist erwähnt worden, dass bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Weingeist Aldehyd gebildet werde. Es ist ferner bemerkt worden, dass durch Zersetzung des Aldehyds mittelst Chlor, wahrscheinlich Chloral gebildet werde. Die Bildung des Chlorals erklärt sich also sehr einfach, wenn angenommen wird, dass im Anfang Aldehyd, und später durch Zersetzung desselben, Chloral entstehe. Ist das Aldehyd ein Hydrat von Acetyloxyd, so muss ferner angenommen werden, dass dem letztern der Wasserstoff entzogen wird, und an die Stelle desselben eine gleiche Anzahl Chlor sich begiebt; dadurch entsteht $C_4\ Chl_6\ O$, welche Verbindung mit dem Hydratwasser des Aldehyds das Chloral darstellt. Das Chloral müsste demnach durch die Formel

$$C_4\ Chl_6\ O + aq.$$

ausgedrückt werden. Würde $Chl_6 = O_3$ gesetzt, so würde das Chloral der Verbindung von 2 At. Kohlensäure + aq. entsprechen.

Wird hingegen das Chloral als eine Verbindung von Chlorformyl mit Kohlenoxyd gehalten, so kann der Vorgang nicht so einfach gedacht werden; durch die Einwirkung des Chlors muss dann sowohl das Acetyloxyd als das Wasser zersetzt werden.

Der sogenannte schwere Salzäther (Spiritus muriatico-aethereus), welcher erhalten wird durch Destillation eines Gemenges von Kochsalz, Braunstein, Schwefelsäure und Weingeist, ist eine Mischung von Weingeist, Aldehyd, etwas Chloral, wahrscheinlich etwas Chloräthyl, in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Menge Chlor, welche auf den Weingeist einwirkt.

Darstellung. Vollkommen trocknes Chlor wird in absoluten Weingeist geleitet. Das Chlor wird zuerst in eine leere Flasche, und aus dieser durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geführt. Der Alkohol befindet sich in einem Kolben, welcher anfangs kalt gehalten wird. Das Chlor wird von letzterm rasch absorbirt, und es entwickelt sich eine grosse Menge Salzsäure. Lässt die Absorption und die Bildung der Chlorwasserstoffsäure nach, so wird der Kolben, worin sich der Weingeist befindet, erwärmt, und zuletzt mit dem Erhitzen bis zum Kochen der Flüssigkeit gestiegen. Nach beendigter Operation bleibt eine Syrups-dicke Flüssigkeit zurück, welche aus Chloral, Chlorwasserstoffsäure und Weingeist besteht. Diese wird mit dem 3fachen Gewichte Schwefelsäure gemengt und destillirt. Das Destillat wird zur Entfernung der Salzsäure einer neuen Destillation unterworfen; ist der Siedpunkt in der Retorte auf 90—93° gestiegen, so wird die Destillation unterbrochen, und der Rückstand, welcher von der Salzsäure befreit ist, abermals mit Schwefelsäure destillirt. Das Uebergegangene wird bis auf 90° erwärmt, und zuletzt der Rückstand über stark gebrannten Kalk, der jedoch nicht in grosser Menge vorhanden sein darf, rectificirt.

Eigenschaften. Das Chloral ist im reinen Zustande eine farblose, ölige Flüssigkeit von 1,502 spec. Gewicht bei 18°. Der Siedpunkt liegt bei 94°. Es besitzt einen eigenthümlichen, durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch; fast geschmacklos; es macht auf Papier Fettflecken, welche schnell wieder verschwinden. In Wasser ist es leicht löslich. Es löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die wässerige Auflösung besitzt keinen besondern Geschmack, aber den unveränderten Geruch des Chlorals; sie reagirt nicht sauer, und salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag.

Verhalten des Chlorals zum Wasser. Es ist so eben angegeben worden, dass das Chloral, wenn es mit viel Wasser in Berührung kommt, sich in demselben unverändert auflöst. Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn wenig Wasser mit Chloral geschüttelt wird; die Mischung erhitzt sich, und in wenigen Augenblicken ist dieselbe zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese Verbindung besteht aus 1 At. Chloral + 1 At. Wasser, und wird Chloralhydrat genannt. Sie besteht aus

		Sp. Gew.
½ Maass	Chloralgas	2,544
+ ½ »	Wassergas	0,310
= 1 »	Chloralhydratgas . .	2,854.

Dieses Hydrat bildet sich auch, wenn Chloral mit feuchter

Luft in Berührung gelassen wird. Wird das Chloralhydrat mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht durch Wasserentziehung wieder reines Chloral.

Wird das Chloralhydrat, nachdem es einige Tage gestanden, wieder mit etwas Wasser zusammengebracht, so verwandeln sich die Krystalle in einen weissen, flockigen Körper, der in Wasser ganz unlöslich ist. Diese Verbindung entsteht auch, wenn Chloral mit Schwefelsäure längere Zeit behandelt wird. Nach den Untersuchungen von *Dumas* besteht dieses unlösliche Chloral aus $C_{12} H_8 O_7 Chl_{16}$ = 3 At. Chloralhydrat — 2 At. Chlor.

	3 At. Chloral	$C_{12} H_8 O_6 Chl_{18}$
+	1 » Wasser	$H_2 O$
		$C_{12} H_8 O_7 Chl_{18}$
—	2 » Chlor	Chl_2
=	1 » unlösliches Chloral	$C_{12} H_8 O_7 Chl_{16}$.

Nach *Liebig* besteht diese Verbindung aus $C_{12} H_8 O_8 Chl_{16}$. Wird diese Verbindung mit Schwefelsäure destillirt, so geht eine flüssige Substanz über, welche alle Eigenschaften vom Chloral besitzt; nach einigen Tagen geht sie aber wieder in den unlöslichen Zustand zurück. Für sich destillirt liefert es ebenfalls einen flüssigen, aber nach kurzer Zeit wieder fest werdenden Körper.

Zersetzungen des Chlorals. 1) Werden die Dämpfe vom Chloral über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt geleitet, so werden die Oxyde sogleich weissglühend; es entwickelt sich Kohlenoxydgas, während Chlormetall, gemengt mit Kohle, zurückbleibt.

2) Werden die Hydrate der Alkalien mit Chloral zusammengebracht, so erfolgt sogleich Zersetzung. Es entstehen Chlormetalle, ameisensaures Salz und Chlorformyl.

1 At. Chloral	$C_4 H_2 O_2 Chl_6$
1 » Wasser	$H_2 O$
	$C_4 H_4 O_3 Chl_6$
zerfallen in:	
1 » Chlorformyl . . .	$C_2 H_2 \quad Chl_6$
1 » Ameisensäure . .	$C_2 H_4 O_3$
	$C_4 H_4 O_3 Chl.$

Durch Zersetzung des Chlorformyls entsteht dann ferner noch Chlormetall und ameisensaures Salz. Wird das Chloral für eine Verbindung von Chlorformyl und Kohlenoxyd gehalten, so würde die Zersetzung darin bestehen, dass das Kohlenoxyd im Augenblick seiner Abscheidung 1 At. Wasser aufnehme, und so Ameisensäure bilde (S. 22).

Bromal.

$C_4\ H_2\ O_2\ Br_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1.\ 276{,}69.\quad O = 100.\ 3453{,}10.$

100 Theile C 8,50. H 0,36. O 5,31. Br. 85,83.

Bildung s. S. 392 und 416. (Pogg. Ann. XXXVI. 552.)

Darstellung. 1) Zu 1 Theil wasserfreiem Weingeist werden nach und nach 3 — 4 Theile Brom gesetzt. Die Mischung bleibt 10 — 12 Tage stehen. Hierauf wird destillirt, und wenn $^3/_4$tel übergegangen sind, wird der Rückstand entweder mit Schwefelsäure auf gleiche Weise behandelt, wie beim Chloral angegeben worden ist, oder es wird derselbe in Wasser gelöst, und die wässerige Lösung langsam verdunstet. Es bilden sich ausgezeichnet grosse Krystalle vom Bromalhydrat, welche durch Destillation mit Schwefelsäure das reine Bromal liefern. Ausser Bromal bildet sich bei dieser Zersetzung noch Bromwasserstoffsäure, Bromäthyl, Bromäther etc. 2) Auf ähnliche Weise, wie aus Weingeist Bromal gewonnen wird, lässt es sich auch aus Aether bereiten.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit von 3,31 spez. Gewicht, siedet über 100°, besitzt einen eigenthümlichen, zu Thränen reizenden Geruch, und einen scharfen, brennenden Geschmack; in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Mit Wasser giebt es eine aus 1 At. Bromal und 4 At. Wasser bestehende Verbindung, welche sehr leicht in grossen Krystallen erhalten werden kann. Ein unlösliches Bromal ist nicht bekannt.

Zersetzungen des Bromals sind vollkommen gleich denen des Chlorals.

Jodal.?

Nach *Aime* (Compt. rend. 1837. IV. 7. Erdmann's Journal XII. 188.) soll Jodal gebildet werden, wenn gleiche Theile Weingeist und Salpetersäure gemischt, und während der Einwirkung Jod in die Flasche gebracht wird. Das Jod verschwindet augenblicklich, und es setzt sich auf dem Boden ein Oel ab, welches durch Schütteln mit Wasser, und Destillation über Chlorcalcium gereinigt wird. Die Flüssigkeit soll bei 25° ins Kochen kommen, der Siedpunkt soll aber fortwährend steigen bis auf 115°; in höherer Temperatur erfolge Zersetzung. Alkalien liefern Jodformyl. Ob diese Verbindung wirklich Jodal ist, lässt sich, bevor eine Elementaranalyse bekannt ist, nicht bestimmen. Die Veränderlichkeit des Siedpunkts lässt auf ein Gemenge von Substanzen schliessen.

Chloräthera l.

$C_4 H_8 O Chl_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 91,95. $O = 100$. 890,000.
100 Theile C 34,7. H 5,5. O 10,5. Chl 49,3.

8	Maass	Kohlengas	3,3728
8	»	Wasserstoffgas . . .	0,5504
1	»	Sauerstoffgas . . .	1,1026
2	»	Chlorgas	4,8800
= 2	»	Chloräthéralgas . .	9,9058

$$1 \text{ » Chlorätheralgas} = \frac{9,9058}{2} = 4,9529.$$

Von *Felix D'Arcet* entdeckt. (Ann. de chim. et de phys. 1837. 108.)

Bildung. Bei der Bildung des Chlorätherins entstehen, wie S. 486 angegeben wurde, noch mehrere Produkte. Eins derselben ist das Chloräthéral.

Darstellung. Wird das Chlorätherin, wie es durch Zusammenbringen des ölbildenden Gases mit Chlor erhalten wird, ohne vorherige Reinigung einer Destillation unterworfen, so destillirt bei 85° das reine Chlorätherin über. Geht bei dieser Temperatur nichts mehr über, so bleibt in der Retorte eine andere Flüssigkeit zurück, welche erst bei 140° ins Sieden kommt. Der Siedpunkt steigt nach und nach bis auf 180°, und ist dann constant. Was nun überdestillirt, ist das reine Chloräthéral.

Eigenschaften. Sehr flüssige, helle und farblose Flüssigkeit, welche einen süsslichen, ätherartigen Geruch besitzt. Brennt mit grüner Flamme. Wird die Zusammensetzung des Chlorätherals mit der des Aethers verglichen, so ergiebt sich die gleiche Zusammensetzung, wenn H_2 mit Chl_2 ersetzt werden.

1 At. Aether $C_4 (H_8 \quad H_2) + O$
1 » Chloräthéral $C_4 (H_8 \; Chl_2) + O$.

Hieher gehört auch die von *Malaguti* entdeckte Verbindung, welche durch Einwirkung von Chlor auf Aether gebildet wird, und der Zusammensetzung

$$C_4 H_6 O Chl_4$$

entspricht, so wie die von *Liebig* entdeckten S. 415 erwähnten Substanzen.

Schwerer Bromäther.

$C_4 H_8 O_3 Br_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 287,69. $O = 100$. 3590,50.
100 Theile C 8,52. H 1,39. O 8,37. Br. 81,72.

Darstellung. Aether wird vollständig mit Brom gesättigt, und die entstandene Flüssigkeit nach mehreren Tagen destillirt. Ist die Hälfte übergegangen, so wird die Vorlage gewechselt, und dann noch $^1/_4$tel überdestillirt. Das zuletzt erhaltene Destillat wird durch Schütteln mit Kalilauge, und durch Destillation über Aetzkalk wasserfrei dargestellt.

Eigenschaften. Er ist flüchtig, besitzt einen durchdringenden, ätherischen Geruch, und einen zuckersüssen, lange anhaltenden Geschmack. Er ist schwerer als Schwefelsäure. Der schwere Bromäther ist vollkommen hell und klar, und bricht das Licht sehr stark. Wird er über glühenden Kalk geleitet, so entwickelt sich ein mit heller Flamme brennendes Gas; es bildet sich Chlorcalcium, während etwas Kohle abgeschieden wird.

Durch Destillation mit Schwefelsäure wird der Bromäther zersetzt; es wird Brom frei, während eine andere farblose Flüssigkeit überdestillirt. Auch wässerige Alkalien zerlegen den schweren Bromäther; es bildet sich ameisensaures Kali und wahrscheinlich Bromformyl.

Sauerstoffreiche Verbindungen, welche Wasserstoff und Sauerstoff nicht im Verhältnisse wie im Wasser enthalten.

M a n n i t.

Mannazucker. Schwammzucker.

$C_6 H_{14} O_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 92,38. (?) $O = 100$. 1145,98. (?)

100 Theile C 40,02. H 7,62. O 52,36.

Mannit wurde von *Oppermann* (Pogg. Ann. XXIII. 446.), von *Saussure* und *Prout* (ibid. XII. 270.), von *Brunner* und *Liebig* (ibid. XXXI. 444.) analysirt. Die verschiedenen Analysen stimmen so ziemlich mit einander überein; aus denselben lässt sich jedoch auch die Formel $C_4 H_9 O_4$ berechnen. Da das Atom-Gewicht noch nicht bestimmt wurde, so lässt sich über die wahre Formel vor der Hand nicht entscheiden.

Vorkommen. In dem Safte von Fraxinus ornus und rotundifolius, in den Zwiebeln, Spargeln, in dem Splinte verschiedener Pinus, wie Pinus Larix, in den Wurzeln des Granatbaumes. Der in verschiedenen Schwämmen vorkommende Schwammzucker ist nach *Liebig* und *Pelouze* (Ann. de Pharm. XIX. 283.) Mannit.

Bildung. 1) Der Mannazucker wird nach den Untersuchungen von *Pelouze* und *J. Gay-Lussac* (Pogg. Ann. XXIX. 110.) aus dem Traubenzucker gebildet, wenn die sogenannte schleimige Gährung (S. 377) eintritt, und zwar vor der Bildung der Milchsäure (S. 90).

2) Bei der Bildung des Traubenzuckers mittelst Schwefelsäure wird nach der Beobachtung von *Frémy* auch Mannit gebildet. Ob Mannit gleichzeitig mit dem Traubenzucker entsteht, wie *Frémy* annimmt, oder ob dasselbe aus dem letztern sich bildet, ist noch nicht mit Bestimmtheit ausgemittelt. Wird das erstere zugegeben, so müssen ausser Mannit und Traubenzucker jedenfalls noch andere Substanzen entstehen. Immerhin würde aber angenommen werden können, dass z. B. Stärkmehl durch Wasseraufnahme in Traubenzucker übergehe, dass aber gleichzeitig ein anderer Theil Stärke, unabhängig von der Bildung des Traubenzuckers, in Mannit zerfalle.

Darstellung. Der aus Fraxinus ornus und rotundifolius ausfliessende und eingetrocknete Saft ist im Handel unter dem Namen Manna bekannt. Diese besteht grösstentheils aus Mannit, enthält aber ausserdem noch etwas Rohrzucker und eine eigenthümliche Materie, welche die laxirende Wirkung der Manna bedingt. Um Mannit aus der Manna zu erhalten, wird die letztere in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Mannit in Krystallen aus, während die übrigen Stoffe gelöst bleiben. Die krystallinische Masse wird zwischen Löschpapier ausgepresst. Enthalten Pflanzensäfte neben Mannit noch eine grosse Menge Rohrzucker, wie z. B. der Saft von Zwiebeln, so wird der letztere erst durch Gährung zerstört.

Eigenschaften. Mannit krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, vierseitigen Nadeln; es besitzt einen schwachen, angenehm süssen Geschmack. Etwas über 100° erhitzt schmilzt Mannit ohne Zersetzung und Gewichtsverlust, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist es sehr leicht löslich, und giebt einen dicken Syrup; in kaltem Weingeist schwierig, aber leicht in kochendem löslich, scheidet sich daher aus der kochenden Lösung fast vollständig beim Erkalten aus.

Zersetzungen. 1) Eine wässerige Auflösung von Mannit kann nicht in Gährung versetzt werden.

2) Nach der trocknen Destillation verhält es sich wie die bereits abgehandelten indifferenten Verbindungen.

3) Salpetersäure verwandelt das Mannit in Aepfelsäure (?) und Kleesäure. Schleimsäure wird nicht gebildet.

4) Von concentrirter Arseniksäure wird es ziegelroth gefärbt.

Verbindungen. Die wässerige Lösung des Mannits löst Bleioxyd auf. Die entstandene Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen Niederschlag.

Schwammzucker.

Es ist beim Mannit erwähnt worden, dass der Schwammzucker die gleiche Zusammensetzung wie Mannit hat. Es wurde früher allgemein angenommen, der Schwammzucker sei gährungsfähig. Nach *Liebig* und *Pelouze* (l. c.) besitzt der Schwammzucker nicht die Fähigkeit zu gähren, wenn er vollständig vom Rohrzucker befreit ist. — Die Schwämme, wie Agaricus piperatus, volvacius, theogalus und campestris, Boletus juglandis, Peziza nigra, Merulius Cantharellus, Hydnum repardum etc. werden mit Wasser ausgezogen. Das Infusum wird abgedampft, und der Rückstand mit Weingeist digerirt. Aus der weingeistigen Lösung wird durch Abdampfen der Schwammzucker in Krystallen gewonnen.

In dem Extract der Graswurzel (Triticum repens) und im Mutterkorn (Secale cornutum) kommen süsse Stoffe vor, welche in ihren Eigenschaften gleichfalls mit dem Mannit übereinkommen.

Glycyrrhizin.

Süssholzzucker. Glycium.

Vorkommen. In dem Süssholz, der Wurzel von Glycyrrhiza glabra und echinata.

Darstellung. Der heiss bereitete Auszug der Süssholzwurzel wird durch Eindampfen bei gelinder Wärme concentrirt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als ein weisser Niederschlag gebildet wird. Dieser ist eine Verbindung von Glycyrrhizin mit Schwefelsäure und Eiweiss. Der Niederschlag wird zuerst mit Schwefelsäure-haltigem, und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird mit Weingeist gekocht, welcher das schwefelsaure Glycyrrhizin auflöst, und das Eiweiss ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung wird vorsichtig so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis sie neutral geworden ist. Das schwefelsaure Kali, welches sich ausscheidet, wird durch Filtration getrennt, und aus der weingeistigen Lösung des Glycyrrhizin durch vorsichtiges Abdampfen erhalten. Auf gleiche Weise kann diese Substanz aus dem Lakritzensaft (Succus liquiritiae) erhalten werden, nur muss die Auflösung dieser Substanz vor der Fällung mit Schwefelsäure durch Eiweiss geklärt sein.

Eigenschaften. Das Glycyrrhizin erscheint als eine gelbe, durchscheinende Masse, welche nicht die Fähigkeit besitzt zu krystallisiren. Der Geschmack ist eigenthümlich süss, hintennach etwas kratzend bitterlich. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Die wässerige Lösung geht nicht in Gährung über.

2) Es schmilzt in der Hitze, und bläht sich auf wie Borax. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich, und brennt mit heller Flamme wie Lycopodium.

Verbindungen. Das Glycyrrhizin verbindet sich leicht mit Säuren, Basen und Salzen. Mit den Säuren giebt es schwer lösliche Verbindungen; enthält das Wasser freie Säure, so ist in demselben die Verbindung unlöslich. Aus sehr verdünnten Auflösungen fällt erst nach längerer Zeit die Verbindung nieder. Das schwefelsaure Glycyrrhizin ist getrocknet, durchscheinend und gelb; es schmeckt nach dem Auswaschen nicht sauer, sondern süss; es klebt an der Zunge und wird langsam vom Speichel aufgelöst. Wird es mit kochendem Wasser übergossen, so schmilzt es wie ein Harz, und löst sich nach und nach auf. Die Auflösung gesteht nach dem Erkalten zu einer Gelée. Aehnlich verhält sich das essigsaure Glycyrrhizin.

Wird zu dem schwefelsauren Glycyrrhizin Kali oder eine andere Basis gesetzt, so wird dasselbe zersetzt; es bildet sich schwefelsaures Kali und Glycyrrhizinkali; das nach der angegebenen Methode dargestellte Glycyrrhizin enthält desshalb immer etwas Kali. Mit Kali, Kalk, Baryt, bildet es auflösliche Verbindungen; die Verbindungen mit den schweren Metalloxyden sind unlöslich; die meisten Metallsalze werden vom Glycyrrhizin gefällt, und die Niederschläge sind wirkliche Verbindungen des Salzes mit Glycyrrhizin.

Aus den Blättern vom Abrus praecatorius lässt sich eine Substanz darstellen, welche in fast allen Beziehungen mit dem Glycyrrhizin übereinkommt.

Ein eigenthümlicher süsser Stoff findet sich im Polypodium vulgare. Ein Aufguss davon giebt nicht sogleich mit Säuren einen Niederschlag, sondern erst nach einigen Stunden. Wird der erhaltene weisse Niederschlag mit Alkohol und Kali behandelt, so wird ein in Weingeist löslicher, rothgefärbter Stoff erhalten, welcher aber keinen süssen Geschmack besitzt.

ANHANG

zu den indifferenten, stickstofffreien, sauerstoffreichen organischen Verbindungen.

Wie S. 358 angegeben worden ist, gehören die bis jetzt abgehandelten indifferenten Verbindungen zu denjenigen, welche sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet, und desshalb die nähern Bestandtheile des Pflanzenreichs genannt werden. Es findet sich

jedoch in den Pflanzen eine grosse Anzahl von Stoffen vor, die im Allgemeinen mit den bereits beschriebenen darin übereinkommen, dass sie sich weder durch bestimmt sauren, noch bestimmt basischen Charakter auszeichnen. Ihr Vorkommen ist jedoch nicht so sehr verbreitet; sie finden sich häufig nur in bestimmten Pflanzenfamilien, ja oft nur in einzelnen Gliedern derselben. Viele tragen zu der eigenthümlichen dynamischen Wirkung wesentlich bei, welche solche Pflanzen und Pflanzentheile auf den thierischen Organismus ausüben. Andere sind durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet; sie besitzen die Fähigkeit, sich innig mit den Pflanzen- und Thierfasern zu verbinden, dadurch eine Färbung derselben zu veranlassen, und werden wegen dieser Eigenschaft Farbstoffe genannt. Andere konnten bis jetzt noch gar nicht im reinen Zustande dargestellt werden, und erscheinen als unkrystallisirbare, braungefärbte, extractivartige Massen, werden öfters unter dem allgemeinen Namen Extractivstoffe begriffen, und sind nichts anders, als Gemenge verschiedener Verbindungen. Die chemischen Verhältnisse dieser Stoffe sind grösstentheils so gut wie nicht bekannt. Nur von wenigen kennt man die Zusammensetzung, und fast von keinem das Verhalten zu andern Körpern. Fast alle verlangen daher, wenn ihre eigentliche chemische Natur festgestellt, und ihre Stelle bezeichnet werden soll, noch gründliche ausführliche Untersuchungen. Die Verbindungen, die nun beschrieben werden sollen, sind grösstentheils nicht ohne Zersetzung flüchtig, und

1) im reinen Zustande farblos, grösstentheils krystallisationsfähig,
2) im reinen Zustande gefärbt (Farbstoffe),
3) extractivartig.

Im reinen Zustande nicht gefärbte Verbindungen.

Anemonin.

Pulsatilenkampfer.

$C_7 H_6 O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 70,31. $O = 100$. 972,483.

100 Theile C 55,05. H 3,85. O 41,10.

Das Anemonin wurde von *Heyer* entdeckt (*Crell*'s chem. Journal II. 102.) und von *Vauquelin* und *Robert* und *Schwartz* näher untersucht. (*Geiger*'s Magazin XIX. 167.) Das Folgende enthält die Resultate einer Untersuchung, welche ich in Verbindung mit *S. Weidmann* vorgenommen habe. Dieselbe wird in *Poggendorf*'s Annalen ausführlich bekannt gemacht werden.

Vorkommen. Im Kraute von Anemone Pulsatilla, pratensis und nemorosa.

Darstellung. Das frische Kraut der genannten Anemonen wird mit $2^1/_2$ Thl. Wasser destillirt, bis 1 Theil übergegangen ist. Von dem erhaltenen Destillate wird abermals $^1/_8$tel abdestillirt, und einige Wochen für sich an einem kühlen Orte stehen gelassen; während dieser Zeit setzt sich das Anemonin in Krystallen ab.

Eigenschaften. Das Anemonin bildet längliche Blättchen und Nadeln; es ist schwerer als Wasser, und leicht pulverisirbar. Es schmilzt bei höherer Temperatur, und verdampft in offner Luft; die Dämpfe zeigen einen schmerzhaft stechenden, die Augen stark reizenden Geruch. Es zeigt anfangs keinen Geschmack, aber nach einiger Zeit stellt sich ein höchst brennendes Gefühl und Taubheit der Zunge ein, welche erst nach mehreren Tagen verschwindet. In Wasser ist das Anemonin wenig löslich, dagegen leicht löslich in Aether.

Zersetzungen. 1) In verschlossenen Gefässen ist das Anemonin ohne Zersetzung nicht destillirbar. Es entwickelt sich wässeriges, scharf schmeckendes Destillat, und ein gelbes, brenzliches Oel, während ein kohliger Rückstand bleibt.

2) Starke Salpetersäure löst das Anemonin beim Kochen unter Entwicklung von Stickoxydgas auf. Wird das Kochen nicht zu lange fortgesetzt, so schlägt Wasser noch unverändertes Anemonin nieder. Dauert jedoch das Kochen längere Zeit, so fällt beim Verdünnen mit Wasser kein Anemonin mehr zu Boden. Die Lösung bleibt farblos, nimmt aber nach dem Sättigen mit Ammoniak eine gelbe Farbe an. Diese Ammoniakverbindung giebt mit Kalk- und Bleioxydsalzen weisse Niederschläge (Kleesäure ?).

3) Chlor, Brom und Jod zeigen auf das Anemonin keine auffallende Einwirkung.

4) Concentrirte Schwefelsäure löst das Anemonin in der Kälte ohne Färbung auf. Wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, so fällt unverändertes Anemonin zu Boden. Beim Kochen der Auflösung entwickelt sich schweflige Säure. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Anemonin nach längerm Kochen mit röthlich gelber Farbe gelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und abgedampft, so bleibt als Rückstand eine dunkelgelbe Masse, welche frei von Baryt ist, und sich in Wasser vollständig löst. Diese Substanz ist weder Anemonin noch Anemoninsäure.

5) Von concentrirter Salzsäure wird das Anemonin durch längeres Kochen mit einer braungelben Farbe gelöst. Wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, und die klare Flüssigkeit zum Trocknen abgedampft, so bleibt Anemoninsäure zurück.

1 At. Anemonin	. . .	$C_6 H_6 O_4$
+ 1 » Wasser		$H_2 O$
= 1 » Anemoninsäure		$C_6 H_8 O_5$.

Anemoninsäure.

Wasserfrei in Verbindung mit Basen $C_6 H_8 O_5$.
Für sich $C_6 H_8 O_5 + aq$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 80,78. $O = 100$. 1084,963.
100 Theile C 49,34. H 4,60. O 46,06.

Das bei 112 ° getrocknete Bleisalz enthält die wasserfreie Säure. Lufttrocken enthält das Bleisalz noch 1 At. Wasser.

Bildung. Bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure und der Alkalien auf Anemonin entsteht durch Zersetzung von 1 At. Wasser Anemoninsäure. Die Bildung der Anemoninsäure aus dem Anemonin ist daher ganz gleich der des Traubenzuckers aus Stärkmehl etc.

Darstellung. Barytwasser wird so lange mit Anemonin gekocht, bis vollständige Sättigung eingetreten ist. Sollte ein Ueberschuss von Baryt vorhanden sein, so wird derselbe durch einen Strom von Kohlensäure entfernt. Die so erhaltene Auflösung wird mit essigsaurem Bleioxyd vermischt; es fällt anemoninsaures Bleioxyd zu Boden in Gestalt eines voluminosen gelben Niederschlags. Derselbe wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Hierauf wird das Ganze zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs einige Zeit erwärmt, dann vom Schwefelblei abfiltrirt, und die Auflösung von Anemoninsäure im Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften. Die Anemoninsäure erscheint als eine spröde, durchscheinende braune Masse ohne krystallinisches Gefüge. Sie lässt sich leicht zerreiben, und giebt ein gelbbraunes Pulver. Aus der Luft zieht sie schnell Feuchtigkeit an, und backt zu einer klebrigen Masse zusammen. Sie ist in Wasser leicht löslich, schmeckt sauer, röthet stark Lakmus, und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. In Weingeist ist sie schwer, und in Aether nicht löslich. Im Wasserbade schmilzt sie zu einer ölig-harzigen Masse.

Zersetzungen. Bei der trocknen Destillation wird die Anemoninsäure zersetzt; es entwickeln sich saure Dämpfe, und es bleibt ein kohliger Rückstand.

Anemoninsaure Salze.

Die anemoninsauren Salze scheinen nicht krystallisirt erhalten werden zu können. Sie sind fast alle in Wasser löslich, nicht aber in Weingeist. Das anemoninsaure Kali wird erhalten durch Auflösen des Anemonins in reiner Kalilösung, oder durch Sättigen de

Kalis mit Anemoninsäure. Von concentrirter Kalilösung wird das Anemonin in der Kälte, und leichter in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst. Die Masse wird dick, und reagirt zuletzt vollkommen neutral. Baryt verbindet sich mit der Anemoninsäure in 2 Verhältnissen. Das neutrale Salz kann aus der wässerigen Auflösung durch Weingeist in Gestalt gelber Flocken niedergeschlagen werden. Wird zu der Auflösung des neutralen Salzes noch Barytwasser gesetzt, so nimmt die gelbliche Lösung eine röthliche Farbe an, und ist die Auflösung nicht zu verdünnt, so schlägt sich das basische Salz mit rother Farbe nieder; etwas Anemonin bewirkt beim Kochen wieder Auflösung des basischen Salzes. Ammoniak wirkt auf das Anemonin in der Kälte nicht ein, und nur durch lange fortgesetztes Kochen wird anemoninsaures Ammoniak gebildet. Wird das Kochen nicht lange Zeit fortgesetzt, so fällt beim Erkalten wieder unverändertes Anemonin nieder.

Eine Auflösung von neutralem anemoninsaurem Baryt oder Ammoniak giebt mit Bleioxyd-Quecksilberoxydul-Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen voluminöse, gelblich weisse Niederschläge; mit andern Metallsalzen wird keine Reaction beobachtet.

Anemonsäure.

Nach *Schwartz* (Geigers Magazin XIX. 182.) scheidet sich aus dem destillirten Wasser der Anemone nemorosa neben dem Anemonin noch eine andere weisse Substanz ab, welche saure Eigenschaften besitzt, und Anemonsäure genannt worden ist. Diese ist ein leichtes, sehr voluminöses, flüchtiges Pulver, welches in Wasser kaum löslich ist, und auch von Alkohol und Säuren nicht gelöst wird. Alkalien färben diese Anemonsäure gelb, und zerlegen sie in zwei Substanzen, von denen sich die eine im Kali löst, die andere mit demselben eine unlösliche Verbindung bildet. Aus der löslichen Verbindung kann die darin vorkommende Säure durch stärkere Säuren gefällt werden. *Schwartz* sieht daher die Anemonsäure als eine Verbindung zweier Säuren an.

Nach *Schwartz* enthält das destillirte Wasser der Anemonen ein hellgelbes, scharf riechendes, und etwas milder schmeckendes Oel, welches schwerer als Wasser ist, sich in Wasser, Aether und Weingeist löst, und sich bei Zutritt von Luft zuerst in Anemonin, und später in Anemonsäure verwandelt.

Antiarin.

Wasserfrei $C_{14}\ H_{20}\ O_5$.

Krystallisirt $C_{14}\ H_{20}\ O_5 + 2$ aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 135,82. $O = 100$. 1694,914.

100 Theile C 63,13. H 7,37. O 29,50.

Pelletier und *Caventou* stellten zuerst das Antiarin im unreinen Zustande dar. (Ann. de chim. et de phys. XXVI. 37.) *Mulder* untersuchte und analysirte das reine Antiarin.

Vorkommen. Im Antiar-Upas, eine rothbraune, extractivartige Masse von Antiaris toxicaria.

Darstellung. Das Antiar-Upas wird mit Wasser ausgekocht. Es scheidet sich ein Harz aus, welches abgenommen wird. Die wässerige Flüssigkeit wird zur Extraktdicke abgedampft, und dann mit Weingeist behandelt. Die weingeistige Lösung wird abermals abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und durch Thierkohle entfärbt. Aus der kochenden wässerigen Lösung scheidet sich das Antiarin beim Erkalten in Krystallen ab.

Eigenschaften. Das Antiarin krystallisirt in feinen, vollkommen farblosen Schuppen, und besitzt in hohem Grade die giftigen Wirkungen des Upasgiftes. Bei + 22,5° bedarf es zu seiner Auflösung 251 Theile Wasser, 70 Theile Weingeist, und 2792 Theile Aether. Es ist in 27 Theilen kochenden Wassers löslich. Von Säuren und Alkalien wird es leichter als von reinem Wasser gelöst; die wässerige Lösung des Antiarins zeigt jedoch weder saure noch basische Eigenschaften. Das krystallisirte Antiarin verliert 2 At. Wasser, welches Verhältniss benuzt wurde zur Bestimmung des Atom-Gewichtes.

Arthanitin.

Cyclamin.

Von *Saladin* entdeckt (Journ. de chim. medical VI. 417.) *Buchner* und *Herberger* (Buchners Repertor. XXXVII. 36.)

Vorkommen. In der Wurzel von Cyclamen europaeum.

Darstellung. Nach *Buchner* und *Herberger* wird das Arthanitin folgendermassen gewonnen. Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, und der erhaltene Auszug abgedampft. Der Rückstand wird zuerst mit Aether behandelt, welcher eine wachsartige Materie auflöst, und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Zurückgebliebene wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt, und zur Extraktdicke abgedampft. Aus dem erhaltenen Extrakt zieht wasserfreier Weingeist das Arthanitin aus, welches durch Behandlung mit Blutlaugenkohle und freiwillige Verdunstung gereinigt wird.

Eigenschaften. Das Arthanitin krystallisirt in zarten weissen Nadeln; es ist ohne Geruch, schmeckt scharf kratzend und brennend, reagirt weder basisch noch sauer. In Wasser ist es schwer löslich, löst sich aber leicht in Weingeist; dagegen ist es unlöslich in Aether und ätherischen Oelen.

Zersetzungen. 1) Das Arthanitin zersetzt sich schwer, wenn es in Wasser oder Weingeist gelöst, längere Zeit gekocht wird. Was gebildet wird, ist nicht bekannt.

2) Salpetersäure verwandelt das Arthanitin in Kleesäure.

3) Schwefelsäure färbt es roth.

4) Durch Behandlung mit Alkalien wird es schwerer löslich in Alkohol.

A u r a n t i i n.

Hesperiden.

Von *Lebreton* (Journ. de Pharm. XIV. 377.) entdeckt.

Vorkommen. In dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschaalen.

Darstellung. Unreife Pomeranzen, welche einen Durchmesser von ohngefähr 6 Linien haben, und von ihrer innern Masse und äussern Schaale befreit worden sind, werden mit reinem Wasser von 25 — 30° ausgezogen. Die braune bittere Lösung wird auf $^3/_4$ verdunstet, und dann, um das gewonnene Eiweiss zu entfernen, filtrirt. Sie wird hierauf mit Kalkwasser gesättigt, und bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft. Dieser Syrup wird mit wasserfreiem Weingeist ausgezogen; die weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in einer Flasche in dem 20fachen Gewichte destillirten Essigs durch starkes Schütteln gelöst. Wird die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sich das Aurantiin in warzenförmigen Krystallen ab. Statt Essig kann auch Wasser angewandt werden.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, reagirt weder sauer noch basisch, schmilzt in gelinder Hitze. In Wasser und kaltem Weingeist ist es nur wenig löslich; dagegen löst es sich leicht in kochendem Weingeist, in Alkalien und Essigsäure; in Aether ist es unlöslich.

Zersetzungen. 1) Für sich in verschlossenen Gefässen erhitzt wird es vollständig zerstört.

2) Concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydsalze färbt das Aurantiin roth.

Wiedemann hat aus dem weissen Theile des Pericarpiums der unreifen Pomeranzen durch Behandeln mit Weingeist einen krystallisirbaren Stoff abgeschieden, welcher in seinen Eigenschaften mit dem Aurantiin nicht ganz übereinkommt. (*Buchner*'s Repertor.

XXXII. 207.) Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, glasglänzend, geruchlos, schmecken eigenthümlich schwach süsslich, erfrischend, nicht bitter; bei gewöhnlicher Temperatur erfordern sie 40, in der Kochhitze nur 10 Theile Wasser zur Auflösung; aber in Weingeist, Aether und Oel sind sie unlöslich. Schwefelsäure löst in der Kälte die Krystalle ohne Veränderung auf. Die wässerige Lösung derselben zeigt eine saure Reaction. Salpetersäure zersetzt sie ohne Bildung von Kleesäure. Aus kohlensaurem Ammoniak treibt sie die Kohlensäure unter Brausen aus etc.

Ueber Aurantiin vergleiche man auch *Vester* und *Landerer* (*Buchner*'s Repertor. XLIX. 303. LIII. 208.)

C e t r a r i n.

Moosbitter.

Von *Herberger* rein dargestellt. Nach seinen Untersuchungen besitzt es saure Eigenschaften. Die Silberverbindung fand er aus 10,388 Silberoxyd und 89,612 Cetrarin zusammengesetzt, und berechnete hieraus dessen Atom-Gewicht zu 10930,532 Sauerstoff = 100. (Annal. de Pharm. XXI. 142.)

Vorkommen. Im isländischen Moos (Cetraria islandica).

Darstellung. Das Cetrarin wird folgendermassen gewonnen. Fein gestossenes isländisches Moos wird mit Weingeist so lange kochend erschöpft, als derselbe noch einen bittern Geschmack annimmt. Der Weingeist wird sodann grösstentheils abdestillirt. Aus dem Rückstande setzt sich das Cetrarin in Körner ab. Diese werden noch feucht mit Aether und kaltem Weingeist abgewaschen, wodurch es farblos wird, und hierauf in der 200fachen Quantität kochenden Weingeists aufgelöst. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung fällt allmählig das Cetrarin zu Boden; der noch gelöste Antheil wird durch Verdunsten des Weingeists gewonnen.

Eigenschaften. Das reine Cetrarin erscheint als völlig weisses, der Bitterde ähnliches Pulver, öfters auch in Gestalt kleiner Kügelchen ohne krystallinisches Ansehen. Wird es schwach zusammengepresst, so nimmt es Seidenglanz an. Es färbt sehr stark ab, ist leicht und luftbeständig, geruchlos, und besitzt, besonders in der weingeistigen Lösung, einen reinen, höchst bittern Geschmack. Es ist in Weingeist, Wasser und Aether, Schwefelalkohol, Kreosot u. s. w. sehr wenig löslich. Absoluter Weingeist löst kochend 1,70, bei 14° aber nur 0,28 Theile Cetrarin auf. Kochender Schwefeläther nimmt 0,93, und Schwefeläther von + 14° 0,57 Theile auf. In fetten Oelen ist es ganz unlöslich. Alle Lösungen zeigen keine saure Reaction. Aus den Auflösungen wird das Cetrarin

durch Zusatz von Mineralsäuren in gallertartigen Flocken gefällt. Pflanzensäuren scheinen die Löslichkeit des Cetrarins nicht zu vermindern.

Zersetzungen. 1) Wird Cetrarin lange Zeit mit Wasser gekocht, so wird es zersetzt. Das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an, und das ungelöste wird zuletzt ganz braun.

2) Das Cetrarin ist nur unvollkommen schmelzbar; bis auf 125° erhitzt nimmt es eine braune Farbe an, und höher erhitzt entwickelt sich ein saures Oel, während eine schwammige Kohle zurückbleibt.

3) Salpetersäure im concentrirten Zustande verwandelt das Cetrarin unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas in eine gelbe harzige Masse, welche sich in der Säure nicht vollständig löst.

4) Chlor, Brom und Jod wirken auf das trockene Cetrarin nicht ein.

5) Concentrirte Schwefelsäure zerstört das Cetrarin; es wird gelb, roth, und zuletzt tiefbraun; die anfangs zusammengebackene Masse löst sich später wieder auf. Wird die braune Masse mit Wasser vermischt, so entsteht ein brauner Niederschlag, während die Flüssigkeit vollständig entfärbt wird. Der erhaltene Niederschlag ist in Wasser und Säuren unlöslich; Alkalien nehmen ihn mit brauner Farbe; aus der entstandenen Lösung wird er durch Säuren wieder vollständig niedergeschlagen.

6) Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst ein wenig Cetrarin auf. Das Ungelöste nimmt eine dunkelblaue Farbe an; Gasentwicklung wird bei dieser Veränderung nicht beobachtet. Wird das Cetrarin mit verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht, so wird dieselbe Farbenänderung wahrgenommen. Das Cetrarin, welches sich anfangs aufgelöst hatte, fällt, wenn das Kochen einige Zeit gedauert hat, mit blauer Farbe zu Boden. Dieser blaue Körper ist Cetrarinblau genannt worden. Wird chlorwasserstoffsaures Gas mit Cetrarin zusammengebracht, so fängt das Cetrarin nach gelindem Erwärmen zu schmelzen an, bläht sich auf und verkohlt, während eine orangerothe ölartige Flüssigkeit überdestillirt, und zugleich ein wenig von rothgefärbter Substanz sublimirt.

7) Gerbsäure und Gallussäure verändern die wässerige und weingeistige Lösung des Cetrarins nicht.

Verbindungen des Cetrarins.

Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen das Cetrarin auf, ohne dadurch ihre alkalische Reaction zu verlieren. Die Lösungen der reinen Alkalien nehmen das Cetrarin mit grosser Leichtigkeit auf.

Wird so viel Cetrarin zu einer verdünnten Auflösung von Kali gesetzt, als sie zu lösen vermag, und wird die entstandene Flüssigkeit mit so viel Essigsäure vermischt, bis sie eine schwach saure Reaction zeigt, so fällt die Verbindung des Cetrarins mit Kali in weissen galatinösen Flocken zu Boden, welche durch Auflösen in kochendem Weingeist rein erhalten werden. Das Cetrarinkali giebt mit Eisensalzen einen rothen, mit Kupfersalzen einen grünlichen, mit Blei- und Silbersalzen einen weissen Niederschlag. Eine weingeistige Lösung des Cetrarins giebt ferner mit arseniger Säure, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Kadmiumoxyd-, Quecksilber- und Manganoxydulsalzen Niederschläge; ohne Wirkung sind Quecksilberoxydsalze, einfach und anderthalb Cyaneisenkalium etc. Dagegen wird Goldlösung schwarz, und Platinlösung lilafarbig niedergeschlagen; der Niederschlag zeigt sich jedoch erst nach mehreren Stunden.

Cetrarinblau.

Das Cetrarinblau entsteht, wie bereits angegeben wurde, durch Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf das Cetrarin. Das Cetrarinblau trocknet im Lichte zu einer hellblau-grünlichen Masse ein, welche aber unter Wasser wieder die dunkelblaue Farbe annimmt. In Wasser, Weingeist etc. ist es sehr wenig löslich. Die Auflösungen schmecken bitter. Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet das Cetrarinblau dieselben Veränderungen, wie das Cetrarin. Concentrirte farblose Salpetersäure löst es mit rosenrother Farbe auf. Aus der Auflösung wird es durch Wasser wieder mit blauer Farbe niedergeschlagen. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure wird ein gelbes Harz und Kleesäure gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cetrarinblau mit blutrother Farbe auf; bei Zusatz von Wasser fällt es wieder mit blauer Farbe nieder; nach einiger Zeit geht die Farbe in braun über, und Wasser schlägt dann einen braunen Körper nieder. Wird das Cetrarinblau in einer Auflösung von Chlorzinn gelöst, welche ein wenig Chlorgold enthält, und die Auflösung mit etwas Kali versetzt, so fällt ein blauer Körper zu Boden, welcher aus Cetrarinblau und Zinnoxyd besteht.

Cocculin.

Picrotoxin (von πικρος, bitter, und toxicum, Gift.)

$C_{10}\ H_{12}\ O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 99,30. $O = 100$. 1239,26.

100 Theile C 61,67. H 6,04. O 32,29.

Das Cocculin wurde von *Boullay* (Bulletin de Pharm. IV.) entdeckt; dasselbe wurde von *C. Oppermann* (Magazin für Pharmaz. XXXV. 233.) und von *Pelletier* und *Couerbe* (Annal. der Pharmaz.

X. 192.) analysirt. Die Resultate der letztern Chemiker weichen etwas von denen des erstern ab. *Oppermann* erhielt in 100 Theilen: C 61,434 H 6,110 — 6,22 O 32,456; *Pelletier* und *Couerbe* C 60,91 H 6,00 O 33,09, und berechnen hieraus die Formel $C_{12}\ H_{14}\ O_5$ = C 60,96 H 5,80 O 33,24. Das Atom-Gewicht wäre demnach O = 100. 1504,516. Aus der Analyse der Bleiverbindung ergab sich das Atom-Gewicht einmal zu 1510,7, und das anderemal zu 1704,4. Das Cocculin wurde von seinem Entdecker für eine organische Basis gehalten. *Nees* von *Esenbeck* und *Casaseca*, so wie *Oppermann*, wiesen die Unrichtigkeit dieser Ansicht nach. Nach *Pelletier* und *Couerbe* besitzt das Cocculin sogar schwach saure Eigenschaften.

Vorkommen. In den Kokelskörnern (Menispermum Cocculus). Die giftigen, betäubenden Eigenschaften derselben rühren von dem Cocculin her.

Darstellung. Nach *Pelletier* und *Couerbe* wird das Cocculin auf folgende Weise gewonnen. Die von den Schaalen befreiten Kokelskörner werden zerstampft, mit Alkohol ausgezogen und die weingeistige Flüssigkeit bis zur Extraktdicke abdestillirt. Das erhaltene Extrakt wird mit kochendem Wasser ausgezogen, und die wässerige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt; während des Erkaltens krystallisirt das Cocculin heraus. *Wittstock* befreit zuerst die abgeschälten Kokelskörner durch Auspressen vom fetten Oele, und erschöpft die ausgepresste Masse mit Weingeist. Der Weingeist wird hierauf abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das Oel, welches sich abscheidet, wird weggenommen, und hierauf das Cocculin durch Stehenlassen an einem warmen Orte in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Das Cocculin krystallisirt in Nadeln und in durchsichtigen Blättchen. Es ist geruchlos, und besitzt einen äusserst stark bittern Geschmack. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. 25 Theile kochendes und 150 Theile kaltes Wasser von + 14° lösen 1 Theil Cocculin auf. In Alkohol und Aether ist es leichter löslich. In verdünnten Säuren ist es löslicher als in Wasser; aus diesen Lösungen krystallisirt es beim Verdunsten ohne Veränderung heraus.

Zersetzungen. 1) Das Cocculin wird in höherer Temperatur vollkommen zersetzt.

2) Jod äussert auf das Cocculin keine Wirkung.

3) Concentrirte Schwefelsäure übt bei gewöhnlicher Temperatur keine bedeutende Wirkung auf das Cocculin; nach längerer Einwirkung färbt es sich gelb, und später safranroth; bei der geringsten Erwärmung wird dasselbe gänzlich zerstört und verkohlt.

4) Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Kleesäure.

5) In Wasser gelöste Alkalien lösen das Cocculin in grosser Menge auf, ohne ihre alkalische Reaction zu verlieren. Durch Zusatz von Säuren wird das Cocculin wieder niedergeschlagen. Wirken die Alkalien im concentrirten Zustand ein, besonders bei gelinder Wärme, so wird das Cocculin vollkommen verändert, und in eine orangegelbe, durch das Alkali auflöslich gewordene Substanz verwandelt. Diese Substanz kann durch Säuren als ein braunes Pulver abgeschieden werden. Wird das Cocculin in verdünntem Kali gelöst, so giebt die erhaltene Lösung, mit den Salzen der Erd- und Metalloxyden vermischt, Niederschläge, welche von *Pelletier* und *Couerbe* für Salze gehalten werden. Das Bleioxyd giebt mit dem Cocculin eine auflösliche Verbindung. In diesen verschiedenen Verbindungen scheint jedoch das Cocculin keine andere Rolle zu spielen, als das Wasser in den Hydraten, oder der Harnstoff in Verbindung mit Säuren.

Untercocculinsäure.

Unterpicrotoxinsäure.

$C_{11}\ H_{13}\ O_4$.

100 Theile C 63,60. H 6,13. O 30,27.

Diese Substanz haben *Pelletier* und *Couerbe* aus den Schaalen der Kokelskörner erhalten (Annal. der Pharmaz. X. 196.) Das Atom-Gewicht würde nach der angegebenen Formel $H_2 = 1$. 105,93 $O = 100$. 925,438 sein. Da jedoch die Sättigungscapacität dieser Substanz nicht bestimmt wurde, so hat die angegebene Formel keinen Werth. Auch ist der Name höchst unpassend.

Darstellung. Das durch Behandlung der Schaalen der Kokelskörner mit Weingeist erhaltene Extrakt wird mit Wasser, verdünnter Säure und mit Aether nach einander ausgezogen. Der Rückstand wird in kochendem Weingeist gelöst, abermals abgedampft, und das Zurückgebliebene wieder mit Aether abgewaschen, um alles Fett zu entfernen. Was nun zurückbleibt, ist die Untercocculinsäure.

Eigenschaften. Die Untercocculinsäure besitzt ein braunes harziges Ansehen. Sie ist fest, unlöslich in Wasser und Aether, krystallisirt nicht, sondern erscheint als eine formlose, in siedendem Wasser weich werdende Masse. In Alkalien ist sie leicht löslich; Säuren schlagen sie als braunes Pulver nieder.

Columbin.

100 Theile 66,36. H 6,17. O 27,47.

Das Columbin wurde von *Wittstock* entdeckt (Pogg. Ann. XIX. 298.) und von *Liebig* analysirt (ibid. XXI. 30.)

Vorkommen. In der Wurzel von Menispermum palmatum (Columbowurzel).

Darstellung. 1) Die gestossenen Columbowurzeln werden mit Aether von 0,725 spez. Gewicht ausgezogen. Aus der erhaltenen Tinctur wird durch freiwillige Verdunstung des Aethers das Columbin erhalten. 2) Die Columbowurzeln werden mit Alkohol von 0,835 spez. Gewicht ausgezogen, und der Auszug bis auf $^1/_3$tel abdestillirt. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Tagen das unreine Columbin aus. Dieses wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, und mit etwas thierischer Kohle entfärbt. Aus der alkoholischen Lösung wird das Columbin durch Verdunsten erhalten.

Eigenschaften. Das Columbin krystallisirt in schönen durchsichtigen, verticalen rhombischen Prismen. Es ist geruchlos und von äusserst bitterm Geschmack; es zeigt weder saure noch basische Reaction. Kochender Weingeist von 0,835 spez. Gewicht löst $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ davon auf; Wasser, Alkohol und Aether nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig davon auf, doch schmecken die Lösungen bedeutend bitter; auch in ätherischen Oelen ist das Columbin löslich. In Essigsäure von 1,040 löst sich das Columbin in demselben Verhältnisse wie in kochendem Weingeist. Aus der sauren Lösung krystallisirt es in regelmässigen Krystallen.

Zersetzungen. 1) Ueber Feuer schmilzt das Columbin wie Wachs; bei stärkerer Erhitzung zerlegt es sich ohne Bildung von Ammoniak. Bei Zutritt der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme.

2) Salpetersäure von 1,250 spez. Gewicht wirkt bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein; in der Wärme wird es unter Entwicklung von wenig salpetriger Säure gelöst, und dann theilweise vom Wasser gefällt.

3) Schwefelsäure färbt sich, mit Columbin zusammengebracht, erst gelb, dann dunkelroth; Wasser schlägt aus dieser Lösung ein rostfarbiges Pulver nieder.

4) Salzsäure wirkt sehr unbedeutend ein.

Kaustische Alkalien lösen das Columbin sehr leicht auf. Durch Säuren wird es aus der Lösung unverändert niedergeschlagen. Sowohl die geistige als auch die essigsaure Lösung dieser Substanz wird weder vom salpetersauren Silberoxyd, noch essigsauren Bleioxyd verändert; auch die übrigen Metallsalze und Gallustinctur sind ohne Wirkung auf sie.

Corniin.

Corninsäure.

Von *Geiger* entdeckt. (Ann. der Pharm. XIV. 206—233.)

Vorkommen. In der Wurzelrinde von Cornus florida.

Darstellung. Das wässerige Extrakt der Rinde von Cornus florida wird mit Aether-haltigem Weingeist erschöpft. Die Auflösung wird mit etwas Bleioxydhydrat geschüttelt zur Entfernung des Farbstoffs. Hierauf wird filtrirt, und das Filtrirte der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Eigenschaften. Das Corniin krystallisirt in sternförmigen Gruppen von zarten, atlasglänzenden Krystallblättchen. Es besitzt einen sehr bittern Geschmach, und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es reagirt sauer, wird aber nur durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es ist nicht flüchtig.

Cusparin.

Von *Saladin* rein dargestellt. (Journ. de chim. medic. IX. 388.)

Vorkommen. In der ächten Angusturarinde, Cusparia febrifuga.

Darstellung. Die Rinde wird kalt durch Weingeist ausgezogen, und der erhaltene Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen. Wird hierauf der Rückstand einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, so bildet sich eine warzenförmige, undeutliche Krystallisation, in einem Magma von färbender und extraktiver Materie eingehüllt. Nach Abgiessen der Flüssigkeit, Ausdrücken und Abwaschen mit wenig Wasser, Behandlung mit Aether und frisch gefälltem Bleioxyd, abermaligem Auflösen in Weingeist und Krystallisiren, wird das Cusparin rein erhalten.

Eigenschaften. Das Cusparin bildet beim Krystallisiren bei einer niedrigen Temperatur von — 6 — 8° nadelförmige Krystalle und unregelmässige Tetraeder. Es schmilzt in gelinder Wärme und verliert dabei 23,09 Prozent an Gewicht. 100 Th. Wasser lösen bei + 15° 5,45, bei 60° 7,17, und bei 100° 11,04 Th. In 100 Th. Alkohol von 0,835 spez. Gewicht sind bei 12° 37 Th. Cusparin löslich. In ätherischen Oelen und in Aether ist es unlöslich.

Zersetzungen. 1) Das Cusparin kann bis auf 133° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; es ist nicht sublimationsfähig, und liefert bei der trocknen Destillation keine Stickstoff-haltigen Produkte.

2) Salpetersäure, Flussspathsäure und salpetrige Säure färben das Cusparin gelb.

3) Chlor färbt es blassgelb, und Brom und Joddampf braun.

4) Durch Schwefelsäure wird es rothbraun.

5) Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zeigen keine bemerkbare Wirkung.

6) In Alkalien ist das Cusparin zum Theil löslich, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Die Auflösungen des Cusparins werden durch Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, durch Bleizucker, Bleiessig und Zinnsalz nicht getrübt. Saures salpetersaures Quecksilberoxyd färbt es purpurroth. Durch Galläpfeltinctur wird es aus seiner wässerigen und weingeistigen Lösung niedergeschlagen.

Daphnin.

Seidelbastbitter.

Das Daphnin findet sich in der Rinde aller Daphnearten. Es erscheint als weisse, durchsichtige, geruchlose, säulenförmige Krystallen, von bitterem und etwas herbem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem Wasser leicht löslich. Auch in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren weder sauer noch alkalisch. Es schmilzt in gelinder Hitze; in höherer wird es zerstört. Die Alkalien färben das Daphnin gelb, und benehmen demselben die Krystallisationsfähigkeit; Säuren stellen sie wieder her. Die wässerige Lösung des Daphnins giebt mit den Metallsalzen keine Niederschläge (*Ch. Gmelin*).

Datiscin.

Von *Braconnot* aus Datisca cannabina erhalten (*Trommsdorff* pharm. Journ. II. 1. 130.)

Es bildet kleine, weiche, halbdurchsichtige, dem Traubenzucker ähnliche Krystalle. Es ist in Wasser und wässerigem Weingeist leicht löslich. Die Krystalle schmelzen in höherer Temperatur, und werden dann zerstört. Jod giebt mit dem Datiscin eine in Wasser lösliche Verbindung. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, und wird aus der Lösung durch Wasser und Ammoniak wieder unverändert niedergeschlagen.

Elaterin.

Von *Morries* entdeckt. Er hielt es, so wie *Clemens Marquart* für eine Stickstoff-haltige Substanz. Nach *Hennel* ist es frei von Stickstoff. *Landerer* glaubt, es sei alkalischer Natur. (Buchner's Repert. XLIX. 421.)

Vorkommen. In dem ausgepressten Safte der Frucht von Momordica Elaterium.

Darstellung. Der Saft wird zur Extraktdicke abgedampft, und das Extrakt mit Weingeist von 90% ausgekocht. Die alkoholische

Flüssigkeit wird bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, und dieser genau mit kochendem Wasser vermischt. Das Elaterin fällt als ein weisses krystallinisches Pulver zu Boden, vermischt mit Blattgrün, welches durch Aether entzogen wird.

Eigenschaften. Es krystallisirt in farblosen Krystallen, ist geruchlos, und besitzt einen äusserst bittern, etwas styptischen Geschmack. Es schmilzt bei 150 — 200°. Angezündet brennt es mit russender Flamme. In Wasser ist es fast unlöslich; dagegen wird es von 5 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Weingeist gelöst; 100 Th. Aether nehmen nur 0,85 davon auf. Verdünnte Säuren und Alkalien sollen nicht mehr Elaterin auflösen, als reines Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blutrother Farbe auf. Salpetersäure liefert eine gummiähnliche Masse. Es bewirkt schon zu $^1/_{16}$ Gran Erbrechen und Laxiren.

Fraxinin.

Von *Keller* dargestellt. Er betrachtet diese Substanz für eine organische Basis. *Buchner* und *Herberger* zeigten jedoch, dass es keine basische Eigenschaften besitzt. (*Buchner's* Repert. XLIV. 438.)

Vorkommen. In der Rinde von Fraxinus excelsior.

Darstellung. Die Rinde wird mit Wasser ausgezogen, und der erhaltene Auszug mit Bleiessig gefällt. Hierauf wird filtrirt, und aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt das Fraxinin nach dem Verdunsten heraus.

Eigenschaften. Das Fraxinin krystallisirt in feinen, sechsseitigen Prismen, die in der Luft nicht verändert werden, sich leicht in Wasser und Weingeist, aber schwer in Aether lösen. Seine Lösung in Wasser besitzt einen intensiv bittern Geschmack, und schillert wie das Polychrom.

Imperatorin.

Von *Osann* entdeckt und von *Wackenroder* näher untersucht. (*Buchner's* Repert. XXXIX. 26. *Brandes* Archiv. XXXV. 149.)

Vorkommen. In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium.

Darstellung. Die getrockneten und gestossenen Wurzeln werden mit Aether ausgezogen. Der Aether wird hierauf grösstentheils abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt das Imperatorin heraus, und wird durch Pressen zwischen Löschpapier vom anhängenden Oele befreit. Die Krystalle werden hierauf in kochendem Weingeist gelöst. Aus der kochenden Lösung krystallisirt das Imperatorin beim Erkalten.

Eigenschaften. Das Imperatorin krystallisirt in geschobenen, vierseitigen, ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen. Es besitzt einen höchst scharfen, brennenden, pfefferartigen Geschmack, aber keinen Geruch. Bei + 75° schmilzt es; beim Erkalten erstarrt es zu einer strahligen Masse, deren spez. Gewicht 1,1926 beträgt. In Wasser ist es unlöslich; 100 Theile Weingeist von 80 Prozent lösen bei + 15° 7,11 Theile auf. Die Lösung ist vollkommen neutral, und wird durch Wasser gefällt. In Aether, Baumöl und Terpentinöl ist es leicht löslich.

Zersetzungen. 1) Das Imperatorin zersetzt sich in hoher Temperatur; es verbreitet einen scharfen Geruch, und verbrennt ohne kohligen Rückstand. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt ohne Bildung von Ammoniak.

2) Sehr concentrirte Schwefelsäure löst das Imperatorin schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, so fällt es mit braungelber Farbe zu Boden.

3) Jod bildet mit Imperatorin eine braunlich-rothe Verbindung, aus welcher das Jod in der Wärme fast vollständig ausgeschieden werden kann.

4) Schwefelsäure löst es mit braunlich-rother Farbe auf; Wasser schlägt es aus der Lösung wieder ungefärbt nieder.

5) Aus den Auflösungen in Kali und Ammoniak wird es durch Säuren unverändert niedergeschlagen.

L a u r i n.

Von *Bonastre* dargestellt. (Journ. de Pharm. X. 32.)

Vorkommen. In den Beeren vom Laurus nobilis (Lorbeeren).

Darstellung. Die Lorbeeren werden kochendheiss mit Weingeist ausgezogen. Der erhaltene Auszug wird zum Theil abdestillirt; beim Erkalten scheiden sich aus dem Rückstande Krystalle aus, welche das Laurin darstellen.

Eigenschaften. Das Laurin krystallisirt in länglichen Oktaedern. Es schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser unauflöslich, und in kaltem Weingeist nur schwierig löslich; dagegen löst es sich leicht in Aether und in kochendem Weingeist. Die Auflösung zeigt weder saure noch alkalische Reaction. Das Laurin schmilzt in höherer Temperatur, und verflüchtigt sich ohne Rückstand; ob es sich sublimiren lässt, ist nicht bekannt. In kalter Schwefelsäure wird es flüssig, und schwimmt auf derselben wie ein Oel. Schwefelsäure färbt es gelb und zuletzt rothgelb.

Liriodendrin.

Tulpenbaumbitter.

Von *Emmet* entdeckt. (Journ. de Pharm. XVII. 400.)

Vorkommen. In der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera.

Darstellung. Die Rinde wird mit Weingeist ausgezogen, und dann der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird bis zur Honigsdicke abgedampft; die sich abscheidenden Oeltropfen, welche Liriodendrin enthalten, werden abgeschieden. Zu der abgedampften Masse wird Ammoniak gesetzt, wodurch das Liriodendrin vollständig gefällt wird. Dasselbe wird so lange mit einer wässerigen Lösung von Kali behandelt, als diese noch gefärbt erscheint. Hierauf wird der Rückstand in Weingeist von 30° gelöst, und diese Lösung mit so viel Wasser vermischt, dass das Ganze eine Milch darstellt. Beim Erkalten scheidet sich das Liriodendrin in Krystallen aus; war nicht genug Wasser zur weingeistigen Flüssigkeit gesetzt worden, so wird ein bräunliches, harziges Magma gewonnen. Aus der milchigen Flüssigkeit lässt sich noch etwas unreines Liriodendrin gewinnen. Dasselbe kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Eigenschaften. Das Liriodendrin krystallisirt in Schuppen, Nadeln oder Prismen; es schmeckt balsamisch bitter, ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem, und leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben, schmecken bitter und sehr scharf. Es schmilzt bei 88°. Die Krystalle sollen das Hydrat sein.

Zersetzungen. 1) Bei höherer Temperatur sublimirt das Liriodendrin zum Theil unverändert; ein Theil jedoch wird zersetzt ohne Bildung von Ammoniak.

2) Salpetersäure soll das Liriodendrin ohne Zersetzung auflösen; auch nach dem Verdunsten der Säure soll unverändertes Liriodendrin gewonnen werden.

3) Chlor verwandelt das Liriodendrin in ein Harz.

4) Jod färbt die Lösung gelb.

5) Schwefelsäure verwandelt das Liriodendrin in ein braunes Harz, und Salzsäure in eine grüne Materie.

6) Alkalien lösen das Liriodendrin nur in geringer Menge; aber nach einiger Zeit wirken sie zersetzend auf dasselbe.

Mekonin.

$C_5\ H_5\ O_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 49,15. $O = 100$.

100 Theile C 62,307. H 5,086. O 32,607.

Von *Couerbe* entdeckt. (Pogg. Annal. XXVII. 662. Annal. der Pharm. XVII. 167. Annal. de chim. et de phys. LV. 136.)

Vorkommen. Im Opium, besonders in den schlechten Sorten, namentlich in dem von Smyrna. (Das Opium, welches aus den grünen Saamenköpfen vom Papaver somniferum theils durch Einschnitte, theils durch Auspressen gewonnen wird, ist eine aus verschiedenartigen Stoffen bestehende extraktivartige Masse. In derselben finden sich mehrere Stickstoff-haltige organische Salzbasen, Mekoninsäure, verschiedene Salze etc., so wie auch das Mekonin. Ausführliche Untersuchungen über das Opium haben *Pelletier*, *Couerbe* und *Robiquet* geliefert, deren Resultate sich in Pogg. Ann. XXVII. 637 — 697 zusammengestellt finden. Ausserdem haben *Mulder*, *Bilz* und *Schindler* sich mit dem Opium beschäftigt. Eine vollständige Zusammenstellung sämmtlicher Arbeiten findet sich in *Berzelius* Chem. VII. 482 — 302.)

Darstellung. Die Darstellung des Mekonins ist sehr umständlich. Das Opium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, und die wässerige Lösung bis auf 8 — 15° Beaumé, je nach der Lufttemperatur, abgedampft. Die eingedampfte Flüssigkeit wird warm mit Ammoniak vermischt, wodurch Morphium, Narkotin und etwas Mekonin etc. gefällt werden. Die grösste Menge Mekonin jedoch bleibt nebst andern Stoffen gelöst. Während der Abkühlung scheiden sich Krystalle von Narcein nebst etwas Mekonin aus. Die von den Krystallen befreite Mutterlauge wird etwas eingedampft, und dann mit reinem Aether geschüttelt, welcher das Mekonin, Narkotin und einen ölartigen Körper auflöst. Hierauf wird der Aether verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, welcher das Mekonin auflöst, und die übrigen Stoffe ungelöst zurücklässt. Die wässerige Lösung wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Mekonin krystallisirt in weissen, sechsseitigen Prismen. Es ist geruchlos, schmeckt auch anfangs nicht, hintenher aber sehr merklich scharf. Es schmilzt bei 90 — 90,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, und lässt sich unverändert sublimiren. (Wegen dieser Eigenschaft sollte das Mekonin eigentlich erst später beschrieben werden. Es kommt in dieser Beziehung mit den festen, flüchtigen Oelen überein oder mit Aethal (S. 170); es unterscheidet sich aber von denselben durch seine Löslichkeit in Wasser). Beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen, sehr reinen, fettähnlichen Masse. Vom kalten Wasser erfordert es 265,75 Th., vom siedenden 18,55 Th. Wird das Mekonin mit warmem Wasser zusammengebracht, so verlieren die Krystalle zuerst ihre Gestalt,

werden weich, schwimmen in Flocken auf dem Wasser, schmelzen dann zu einer öligen Flüssigkeit, welche sich zuletzt in Wasser löst. Alkohol, Aether und ätherische Oele lösen das Mekonin reichlicher als Wasser. Die Lösung des Mekonins giebt mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag; Bleiessig scheint jedoch eine Verbindung zu fällen. Kali und Natron lösen dasselbe auf, ohne eine Verbindung damit zu bilden. In reinem Ammoniak ist es unlöslich, und durch kohlensaures Ammoniak wird es aus der alkalischen Lösung niedergeschlagen. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure lösen, selbst im concentrirten Zustand, das Mekonin unverändert auf.

Zersetzungen. 1) Salpetersäure löst im concentrirten Zustand das Mekonin mit schöner hellgelber Farbe auf. Wird die Auflösung abgedampft, so bleiben ölige Tropfen zurück, welche zu gelben Krystallen erstarren (Nitromekoninsäure); während des Abdampfens wird keine Entwicklung von salpetriger Säure bemerkt.

2) Chlorgas färbt bei gewöhnlicher Temperatur das Mekonin nur langsam gelb. Wird es aber über geschmolzenes Mekonin geleitet, so färbt sich dieses in demselben Verhältniss roth, als Chlor absorbirt wird. Es entstehen 2 Verbindungen: eine Säure, welche Acide mèchloique genannt wurde, und ein harziger Körper.

Nitromekoninsäure.

$N_2 C_{20} H_{18} O_{12}$.

100 Theile N 6,35. C 50,32. H 3,95. O 39,37.

(Ann. de chim. et de phys. l. c.)

Wie so eben bemerkt wurde, bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Mekonin eine eigenthümliche Substanz. Um dieselbe von aller Salpetersäure zu befreien, wird sie in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Substanz in schweren Krystallen aus.

Eigenschaften. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt Nitromekoninsäure in vierseitigen, sehr langen, sehr zerbrechlichen, jedoch nicht völlig weissen Krystallen heraus. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Sie schmelzen bei 150°; sie lösen sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe; wird zu dieser Auflösung Aether gesetzt, so tritt augenblicklich eine Entfärbung ein. Die wässerige Lösung röthet Lakmus- und Veilchenpapier.

Zersetzungen. Die Krystalle verflüchtigen sich bei 190° zum Theil unzersetzt; ein anderer Theil jedoch trocknet ein, und zersetzt sich bei gesteigerter Hitze unter Verbreitung eines Geruchs nach bittern Mandeln.

Verbindungen. Concentrirte Säuren zerstören diese Substanz nicht, sondern lösen sie bei gelinder Erwärmung auf; beim Erkalten wird sie wieder unverändert abgeschieden. Werden diese Lösungen mit Wasser verdünnt, so werden sie farblos, und es bilden sich lange, blendend weisse Prismen.

Kali, Natron, Ammoniak, so wie alle Alkalien lösen diese Substanz mit ungemeiner Leichtigkeit. Die Lösungen haben eine tief gelbe Farbe, und lassen auf Zusatz einer Säure die Substanz unverändert fallen. Die Substanz fällt Eisensalze röthlich gelb, Kupfersalze grün; Mangan-, Kalk-, Quecksilber- und Bleisalze werden nicht gefällt.

Couerbe betrachtet die Nitromekoninsäure als eine Verbindung von Mekonin, welches Wasserstoff verloren hat, mit salpetriger Salpetersäure. Sie lässt sich aber eben so gut als eine Verbindung betrachten von salpetriger Säure oder Salpetersäure, mit einer organischen Substanz, z. B.

1 At.	organische Substanz		$C_{20}\,H_{18}\,O_7$
+ 1 »	Salpetersäure . . .	N_2	O_5
= 1 »	Nitromekonsäure . .	N_2	$C_{20}\,H_{18}\,O_{12}$

oder:

1 »	organische Substanz		$C_{20}\,H_{18}\,O_9$
+ 1 »	salpetrige Säure . .	N_2	O_3
= 1 »	Nitromekonsäure . .	N_2	$C_{20}\,H_{18}\,O_{12}$.

u. s. w., Hypothesen, die bis jetzt durch keine einzige Thatsache unterstützt werden.

Mechloinsäure.

Acide mèchloique.

$C_{14}\,H_{14}\,O_{10}$.

100 Theile C 49,60. H 4,05. O 46,35.

(Ann. de chim. et de phys. l. c.)

Darstellung. Wird die durch Einwirkung von Chlor auf Mekonin erhaltene rothe Masse, welche $^1/_3$tel mehr wiegt als das angewandte Mekonin, und in Wasser und in Aether fast unlöslich ist, in kochendem Weingeist von 0,833 spez. Gewicht gelöst, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten farblose Krystallkörner heraus, welche bei 125° schmelzen, sich bei 190—192° verflüchtigen, dabei einen Geruch nach Jasmin verbreiten, und in Gestalt von Oeltropfen überdestilliren, während eine gelbe Mutterlauge zurückbleibt, die sauer ist, und den grössten Theil des aufgenommenen Chlors enthält. Die Krystalle enthalten 5,43 Prozent Chlor. Werden dieselben in kaustischer Kalilauge aufgelöst, und die Auf-

lösung siedend heiss mit Salpetersäure gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten die Mechloinsäure heraus. Die Säure wird auch erhalten, wenn die Chlor-haltigen Krystalle in verdünntem Weingeist gelöst werden, und die Lösung mit Silberoxyd behandelt wird. Die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdampfen die genannte Säure.

Eigenschaften. Die Mechloinsäure krystallisirt in perlmutterartigen, weissen, blättrigen Schuppen, welche sich in Aether lösen, und aus der ätherischen Lösung wieder in Krystallen erhalten werden können. Sie schmilzt bei 160°, und verflüchtigt sich bei 165° unter Zurücklassung einer geringen Menge Kohle. Sie reagirt sehr sauer. Von Aether, Alkohol und Wasser wird sie beim Sieden gelöst, und beim Erkalten wieder abgesetzt.

Die Mechloinsäure wird von Salpetersäure in Kleesäure verwandelt.

Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie nicht.

Verbindungen. Die Säure fällt Blei- und Kupfersalze, trübt aber nicht Silber-, Eisen-, Kalk- und Quecksilbersalze.

Mekoninharz.

$C_5\ H_5\ O_4$.

100 Theile C 46,98. H 3,84. O 49,17.

(Ann. de chim. et de phys. l. c.)

Wird die saure Mutterlauge, woraus sich die bereits im Vorhergehenden erwähnten Chlor-haltigen Krystalle abgesetzt haben, mit Wasser vermischt, so fällt daraus ein Harz-ähnlicher Körper nieder, welcher Chlor enthält, und dieses an kohlensaures Natron abgiebt, wenn es damit gekocht wird. Was dann zurückbleibt, ist das Mekoninharz.

Wird die Zusammensetzung der Mechloinsäure und des Mekoninharzes mit der des Mekonins verglichen, so ergiebt sich, dass erstere Stoffe sich durch einen grössern Sauerstoffgehalt auszeichnen. In allen finden sich gleiche Atome Kohlenstoff und Wasserstoff. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass Mekoninharz und Mechloinsäure höhere Oxydationsstufen des Radicals von Mekonin seien. Ueberhaupt sind die Untersuchungen von *Couerbe* höchst mangelhaft, und über den Zusammenhang der Mechloinsäure und des Mekoninharzes und deren entsprechende Chlorverbindungen geben dieselben nicht den geringsten Aufschluss.

Melampyrin.

Von *Hünefeld* entdeckt. (Journal für prakt. Chemie VII. 233.)

Vorkommen. Im getrockneten Kraute von Melampyrum nemorosum.

Darstellung. Die Pflanze wird mit Wasser ausgekocht, und das erhaltene Dekokt zur Honigsdicke abgedampft. Nach einiger Zeit bilden sich Krystalle von Melampyrin. Die Masse wird sodann mit etwas kaltem Wasser angerührt, und das Flüssige von den Krystallen getrennt. In der wässerigen Flüssigkeit ist noch Melampyrin aufgelöst, welches durch Bleiessig gefällt wird. Der erhaltene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit das Melampyrin durch Abdampfen erhalten. Die unreinen Krystalle werden durch Kochen mit Kohle, durch Umkrystallisiren etc. gereinigt.

Eigenschaften. Das Melampyrin krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen Krystallen; es ist geruchlos und beinahe geschmacklos, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in wasserhaltigem Weingeist, und gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether. Die Lösung fällt kein Metallsalz. Es liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak.

O l i v i l.

$C_6\ H_9\ O_2$.

100 Theile C 63,84. H 8,06. O 28,10.

Von *Pelletier* entdeckt und analysirt. (Ann. de chim. et de phys. LI. 182.)

Vorkommen. Im Gummi des Olivenbaums.

Darstellung. Das Harz wird in Weingeist gelöst, und die Lösung an der Luft verdunstet. Das Olivil krystallisirt heraus, und wird durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist, so wie durch Waschen mit Aether vom anhängenden Harz befreit.

Eigenschaften. Das Olivil krystallisirt in weissen, gedrückten Nadeln; es schmilzt bei 70° und gesteht beim Erkalten zu einer blassgelben, durchsichtigen Masse; es ist geruchlos und besitzt einen bittersüssen, etwas gewürzhaften Geschmack. In kaltem Wasser ist es kaum löslich; von kochendem bedarf es 32 Theile; dagegen löst es sich leicht in Weingeist, in concentrirter Essigsäure, und ohne eine Zersetzung zu erleiden, in wässerigen Alkalien. Die wässerige Lösung des Olivils erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd weisse, in Essigsäure lösliche Flocken.

P e u c e d a n i n.

Von *Schlatter* entdeckt. (Ann. der Pharmaz. V. 201.)

Vorkommen. In der Wurzel von Peucedanum officinale.

Darstellung. Die Wurzel wird mit Weingeist von 80 Prozent ausgezogen; der Auszug wird abdestillirt, und der Rückstand einige

Zeit ruhig stehen gelassen. Die Krystalle, welche sich absondern, werden von der Mutterlauge befreit, und durch Auflösen in kochendem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Peucedanin bildet farblose, durchsichtige, feine, zusammengruppirte Krystallnadeln; besitzt weder Geschmack noch Geruch; in Weingeist gelöst schmeckt es scharf und aromatisch. Es schmilzt bei 60°, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. In Wasser ist es unlöslich; wenig löslich in kaltem Weingeist von 80 Prozent, aber leicht und mit gelber Farbe löslich in kochendem Weingeist. Auch Aether, fette und flüchtige Oele lösen es auf. Bei stärkerm Erhitzen wird es grün, und erstarrt nach dem Erkalten langsam zu einer grauweissen, wachsähnlichen Masse. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, liefert jedoch keine ammoniakalischen Produkte.

In Alkalien löst sich das Peucedanin auf, und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt; auch in kohlensauren Alkalien und in Ammoniak ist es in der Wärme löslich. Die weingeistige Lösung wird von basisch essigsaurem Bleioxyd, einfach Chlorzinn, schwefelsaurem Kupferoxyd, aber nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt.

Von concentrirten Säuren wird es zerstört; von verdünnten nicht aufgelöst.

P h l o r i d z i n.

$C_{14}\ H_{18}\ O_9$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 166,86. $O = 100$. 2082,48.

100 Theile C 51,388. H 5,393. O 43,219.

Die Bleiverbindung besteht aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Phloridzin. Das Phloridzin ist von *De Koninck* entdeckt und analysirt worden. (Ann. der Pharm. XV. 75. u. Memoir. sur les prop. et l'analys. de la Phloridzin etc. Louvain 1836.) Ausser *De Koninck* hat auch *Petersen* und *Erdmann* diesen Stoff analysirt. Nach *Petersen* enthalten 100 Theile C 56,95 H 5,82 O 37,21; die Formel wäre demnach $C_4\ H_5\ O_2$, und das Atom-Gewicht $H_2 = 1 = 536,95$. Nach diesem könnte die Bleiverbindung aus 1 At. Bleioxyd und 2 At. Phloridzin zusammengesetzt sein. (Ann. der Pharm. XV. 178.) Nach *Erdmann* enthalten 100 Theile Phloridzin C 57,67 H 5,69 O 36,64, und er berechnet die Formel $C_{15}\ H_{18}\ O_7$. (Dessen Journ. VIII. 100.)

Vorkommen. In der Wurzelrinde von Pyrus malus und andern Species dieser Familie, so wie in der Wurzelrinde von Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäumen (daher auch sein Name von φλόις, Rinde, und ῥιζα, Wurzel).

Darstellung. Die frische Wurzelrinde wird mit schwachem Weingeist 8—10 Stunden bei + 50° infundirt. Hierauf wird von dem Infusum der Weingeist grösstentheils abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten das Phloridzin heraus. Die Krystalle werden in kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch Blutkohle entfärbt, und abermals krystallisiren gelassen.

Eigenschaften. Das Phloridzin krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln und Tafeln von weisser, etwas ins Gelbliche gehender Farbe. Es ist sehr leicht in Weingeist und Aether löslich, aber nur in 1000 Thl. kalten, und in jedem Verhältnisse kochenden Wassers. Von concentrirter Essigsäure und von Alkalien wird es unverändert aufgelöst; auch concentrirte Säuren üben auf das wasserhaltige Phloridzin keine Zersetzung aus. Es ist geruchlos, schmeckt zuerst bitter, dann adstringirend, und löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure. Sein spez. Gewicht ist 1,4298. Bei + 100° verlieren die Krystalle 7 Prozent Krystallwasser. Es schmilzt bei 108°, und kocht bei 177°.

Zersetzungen. 1) Bei 193° zersetzt sich das Phloridzin; bei 300° erscheinen etwas Benzoesäure, Aceton, und ein dickflüssiges Oel.

2) Salpetersäure verwandelt dasselbe in Kleesäure.

3) Chlor und Brom entwickeln Wasserstoffsäuren, und hinterlassen eine in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche, harzähnliche Verbindung.

Metallsalze werden im Allgemeinen nicht durch die Auflösungen des Phloridzins gefällt. Schwefelsaures Eisenoxyd giebt einen braunen Niederschlag, und anderthalb Chloreisen erzeugt eine dunkelbraune rothe Färbung, aber keinen Niederschlag. Bleiessig giebt einen käsigen, weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen gelb wird, und aus 57,26 Oxyd und 42,74 Phloridzin besteht. (S. oben.)

P h i l l y r i n.

Von *Carboncini* entdeckt. (Pharmaz. Centralblatt 1837. 291. aus Gaz. eclett. 1836. Nor. 641 – 646.)

Vorkommen. In der Rinde von Phyllyrea media und latifolia.

Darstellung. 20 Pfund gröblich gestossene Rinden werden 2 St. lang mit 120 Pfund Wasser ausgekocht. Hierauf wird colirt und der Rückstand abermals ½ St. mit 60 Pf. Wasser ausgekocht. Die erhaltene colirte Flüssigkeit wird mit Eiweiss geklärt, die abgekühlte Flüssigkeit schwach mit Kalkmilch übersättigt, und 20 Tage lang

in einem mit Leinwand bedeckten Topfe stehen gelassen. Hierauf wird decantirt, durch Baumwolle filtrirt, und der Rückstand ausgepresst. Der ausgepresste Rückstand wird getrocknet, gepulvert, durch ein Haarsieb gesiebt, mit 3 Pfund Weingeist bei 50° digerirt, darauf 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit decantirt, und der Rückstand abermals ¼tel St. lange mit Weingeist ausgekocht. Die erhaltenen weingeistigen Tincturen werden mit Thierkohle 24 St. lang digerirt, dann filtrirt, mit Wasser vermischt, und der Weingeist vollständig abdestillirt. Bei langsamem Erkalten der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich das Phillyrin aus. Die Krystalle können durch abermaliges Auflösen in heissem Wasser gereinigt werden.

Eigenschaften. Das reine Phillyrin krystallisirt in silberglänzenden Schuppen. 100 Thl. heisses Wasser lösen ohngefähr 2,3 Thl. Phillyrin auf, welches sich beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheidet. In Weingeist ist das Phillyrin sowohl in der Kälte als in der Wärme löslich; aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil wieder aus. In Aether ist es wenig löslich; unlöslich in fetten und ätherischen Oelen. Für sich zeigt das Phillyrin erst nach längerm Verweilen im Munde einen bittern Geschmack, die Lösungen aber schmecken sogleich bitter. In Wasser, welches mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Citronensäure oder Weinsäure angesauert ist, löst sich das Phillyrin nur in der Wärme, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert heraus. Ebenso verhält es sich zu alkalischem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phillyrin unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe auf; Salpetersäure gleichfalls unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, aber ohne Bildung von Kleesäure.

Ausser dem Phillyrin enthalten Rinde und Blätter der Phillyreen noch einen sauren Stoff. Derselbe ist harzig, dunkel gefärbt, reagirt sauer, ist im trocknen Zustand zerreiblich, löst sich schwierig in Wasser, aber leicht in Alkohol. Dieser Körper schmeckt herbe, fällt Leimlösung nicht, bildet aber mit Kalk und Bittererde gefärbte, in Wasser wenig und in Weingeist gar nicht lösliche Verbindungen.

Picrolichenin.

Von *Alms* entdeckt. (Ann. der Pharm. I. 61.)

Vorkommen. In Variolaria amara, einer durch bittern Geschmack ausgezeichneten Flechte.

Darstellung. Die Flechte wird mit Weingeist ausgekocht. Das erhaltene Dekokt wird bis zu ¾tel abdestillirt, und der Rückstand

der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehreren Wochen ist das Picrolichenin herauskrystallisirt. Die Krystalle werden von der dicken, aus Harz etc. bestehenden Masse durch verdünnte Pottaschenlösung befreit, welche die letztern Verbindungen aufnimmt, und das Picrolichenin zurücklässt; dieses wird durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Picrolichenin stellt im reinen Zustande ungefärbte, durchsichtige, an der Luft beständige, sehr flache, vierseitige Doppelpyramiden dar. Es ist geruchlos, und besitzt sowohl für sich als in seinen Lösungen einen äusserst intensiv bittern Geschmack. Das spez. Gewicht = 1,176. In kaltem Wasser ist es unauflöslich; durch längeres Kochen jedoch kann ein Theil aufgelöst werden, welcher sich beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen es leicht zu sehr bittern, auf Lakmus sauer reagirenden Flüssigkeiten auf, aus welchen ein Zusatz von Wasser den Stoff in voluminösen Flocken abscheidet. Es ist schmelzbar.

Zersetzungen. 1) Bei der trocknen Destillation giebt das Picrolichenin keine Ammoniak-haltigen Produkte.

2) Salpetersäure äussert selbst beim Kochen keine zersetzende Wirkung; es wird dabei eine geringe Menge aufgelöst.

3) Die Wirkungen des Chlor- und Bromgases sind nicht bekannt. Wässeriges Chlor färbt es gelb, ohne es zu lösen.

4) Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Picrolichenin ein farbloses Fluidum, welches durch Wasser getrübt wird. Diese Trübung erfolgt schon, wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird durch Wasseranziehung.

5) Concentrirte Salzsäure und Phosphorsäure zeigen keine zersetzende Wirkung.

6) Kohlensaure Kalilösung nimmt einen geringen Theil davon auf, der sich durch zugesetzte Säure in nicht merklich verändertem Zustande abscheidet.

7) Kalilauge löst das Picrolichenin schnell zu einer Anfangs rein rothen, nach und nach ins Braunrothe gehenden Flüssigkeit auf. Wird dieselbe mit einer Säure vermischt, so wird das Picrolichenin nicht mehr im reinen Zustande gefällt. Der Körper, welcher zu Boden fällt, besitzt einen schwächer bittern Geschmack, als das Picrolichenin, und besitzt eine rothbraune Farbe.

8) Wird das Picrolichenin in einem verschlossenen Gefässe mit Ammoniakflüssigheit übergossen, so wird es weich wie ein erwärmtes Harz, löst sich hierauf zu einer Anfangs farblosen Flüssigkeit auf, welche nach einigen Minuten eine safrangelbe Farbe

annimmt. Gleich darauf trübt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit bilden sich gelbe, im feuchten Zustande stark glänzende, platte, beim Trocknen verwitternde Krystalle, worauf sich die Flüssigkeit wieder klärt, ohne jedoch die Farbe verloren zu haben. Die Krystalle, welche sich abscheiden, sind leicht in Weingeist, Ammoniak und Aetzlauge löslich, entwickeln beim Erwärmen Ammoniak, besitzen keinen bittern Geschmack, zerfliessen bei einer Temperatur von 40° zu einer harzähnlichen, intensiv kirschrothen, stark anklebenden Masse. Auch diese Masse ist in Weingeist, Ammoniak und Kali mit rother Farbe auflöslich. Die ammoniakalische Lösung sowohl der gelben Krystalle, als dieser harzähnlichen Masse, lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen. Diese harzähnliche Masse wird sogleich erhalten, wenn das Picrolichenin mit Ammoniakflüssigkeit erwärmt wird. Dieses Harz entwickelt in höherer Temperatur gleichfalls Ammoniak.

Worin die Veränderung bestehe, welche das Picrolichenin bei seiner Behandlung mit Ammoniak erleidet, lässt sich so lange nicht bestimmen, so lange es an einer Elementaranalyse desselben und der veränderten Produkte fehlt. Wahrscheinlich besteht die Veränderung in einer Oxydation; dafür spricht nämlich der Umstand, dass Picrolichenin in Ammoniak gelöst und der Luft dargeboten, nach der Trübung keine gelben Krystalle, sondern das rothe, harzähnliche Pigment liefert. Später beim Orcin und Erythrin werden ähnliche Erscheinungen erwähnt werden. M. vgl. auch die Zersetzung des Anemonins durch Alkalien (S. 513) und die von Gallussäure und Gerbstoff, wenn sie in Kali bei Zutritt der Luft gelöst werden.

P o l y c h r o m.

Aesculin. Schillerstoff. Enallochrom.

$C_8\ H_9\ O_5$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 93,54. $O = 100$. 1167,654.

100 Theile C 52,370. H 4,809. O 42,821.

Das Polychrom wurde von *Raab* (*Kastner* Archiv X. 121.) entdeckt, und Schillerstoff genannt. Ausser *Raab* haben sich mit diesem Stoffe beschäftigt: *Minor* (*Buchner*'s Repert. XXVII. 425.), *Dahlström*, *Kalkbruner* (ibid. XLIV. 211.), *Jonas* (Annal. der Pharm. XV. 266). Die gründlichste Untersuchung lieferte *Trommsdorff* (ibid. XIV. 189 — 204). Herm. *Trommsdorff* analysirte das Polychrom (ibid. 205).

Vorkommen. Verschiedene Vegetabilien geben, mit heissem Wasser ausgezogen, eine Tinctur, die beim durchgehenden Licht

gelb, bei reflectirtem aber violet oder blau erscheint. Diese Erscheinung, welche schillernd genannt wird, rührt von dem Polychrom her, welches sich in reichlicher Menge in der Rinde der Rosskastanie findet; ausserdem aber auch in der Rinde anderer Bäume, so wie der Esche.

Darstellung. Jonas giebt zur Bereitung des Polychroms folgende Vorschrift. Die Rinde der Rosskastanie wird mit heissem Wasser ausgezogen, und das erhaltene Infusum zur Extraktdicke abgedampft. Das Extrakt wird mit Alkohol erschöpft, und die alkoholische Lösung abgedampft. Der Rückstand wird in wässerigem Ammoniak gelöst, und die ammoniakalische Lösung mit Schwefelsäure schwach übersättigt, und dann durch Zusatz von Ammoniak von Neuem schwach basisch gemacht. Es entsteht eine starke Trübung. Sollte dieselbe nicht eintreten, so wird die Flüssigkeit erwärmt, wodurch ein starker Niederschlag entsteht, welcher durch Filtriren von der klaren Flüssigkeit getrennt wird. Diese Operation kann mehrmals wiederholt werden, wodurch zuletzt eine klare, reingelbe Flüssigkeit erhalten wird. Diese wird sodann abgedunstet, mit Leimlösung gefällt, und der Niederschlag schnell abfiltrirt. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Polychrom in Gestalt eines weissen, lockern Pulvers ab.

Nach *Minor* wird die Rinde mit Wasser ausgezogen, und der erhaltene Auszug durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei gefällt, das Schwefelblei durch Filtriren getrennt, die erhaltene Flüssigkeit zur Syrupsdicke abgedampft, und an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche mit kaltem Wasser angerührt wird; das Flüssige wird dann durch Pressen vom Auskrystallisirten getrennt.

Trommsdorff zieht die Rosskastanienrinde mit Weingeist von 80% aus, destillirt sodann den Weingeist auf 1½ Thl. ab, und lässt den Rückstand mehrere Wochen stehen; während dieser Zeit scheidet sich das Aesculin aus, welches durch Waschen mit eiskaltem Wasser von der extraktivartigen Materie getrennt wird. Das Polychrom wird hierauf in einem kochenden Gemisch von 1 Thl. Aether und 5 Thl. Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Polychrom aus. Durch mehrmalige Wiederholung der letztern Operation wird es vollkommen rein gewonnen.

Reines Polychrom darf nach *Jonas* Chlorgoldlösung nicht trüben, und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul nach längerer Zeit keinen grünen Niederschlag liefern.

Eigenschaften. Das reine Polychrom ist durchaus farblos, und stellt gewöhnlich ein sehr lockeres Pulver dar, das sich an Papier anhängt, und das Aussehen von kohlensaurer Bittererde besitzt. Aus der heissen concentrirten Auflösung in Alkohol scheidet es sich beim Erkalten pulverförmig ab; erfolgt aber die Erkaltung sehr langsam, oder enthält die Auflösung noch färbende Theile, so scheidet es sich in kleinen, zusammengehäuften Körnchen ab, welche bei starker Vergrösserung als Zusammenhäufungen von zarten, nadelförmigen Krystallen erscheinen. Der Geschmack des Polychroms ist bitterlich; geruchlos. 1 Thl. Polychrom löst sich in 12,66 Thl. kochendem Wasser auf; beim Erkalten gerinnt alles zu einer zusammenhängenden, lockern, voluminösen, weissen Masse. Wird das krsytallisirte Polychrom längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so verliert es etwas Wasser, dessen Quantität aber nicht immer gleich erhalten wird, und daher wahrscheinlich nur von hycroscopischem Wasser herrührt. Wasser von + 10,5° löst nur $^1/_{672}$, und von 25° $^1/_{576}$ Polychrom auf. Siedender Weingeist von 0,798 spez. Gewicht löst $^1/_{24}$ Polychrom auf; nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil wieder aus. In Aether ist das Polychrom fast ganz unlöslich; dagegen nimmt ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Aether und 5 Thl. Weingeist $^1/_{17}$ davon auf.

Die wässerige Lösung, die $^1/_{672}$ ihres Gewichtes Polychrom enthält, ist farblos wie Wasser, und schillert schwach blau; versetzt man sie aber mit Brunnenwasser, so schillert sie weit stärker, und reflectirt ein schönes Blau. 1 Thl. Schillerstoff macht anderthalb Millionen Thl. Wasser noch schillernd. Die kalte wässerige Lösung, welche $^1/_{672}$ Polychrom enthält, verliert augenblicklich die Eigenschaft zu schillern, wenn sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure versetzt wird; die Auflösung bleibt farblos, schillert aber gar nicht mehr. Auch Borsäure, Weinsteinsäure, Aepfelsäure, und selbst Essigsäure heben das Schillern auf, wenn sie in etwas grösserer Menge zugesetzt werden. Wenige Tropfen Ammoniak, Kali- oder Natron-, Kalk- oder Barytlösung rufen dasselbe aber sogleich wieder hervor.

Die alkalischen Basen erhöhen überhaupt das schillernde Vermögen des Polychroms; sie färben aber die Auflösung gelb, ohne eine Trübung zu veranlassen. Durch die Salzbasen wird auch die Löslichkeit des Polychroms sehr vermehrt. Eine concentrirte heisse Auflösung in Wasser, welche beim Erkalten gerinnen würde, bleibt bei Zusatz von Kali, Natron, Baryt etc., vollständig klar. Die gelbe Farbe, welche die Auflösung des Polychroms durch Alka-

lien angenommen hat, kann durch Wärme nicht mehr ganz zum Verschwinden gebracht werden.

Zersetzungen. 1) Wird das Polychrom in einem Platintiegel erwärmt, so schmilzt es unter starkem Aufblähen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die einen dicken, weissen Dampf ausstösst, welcher mit heller Flamme verbrennt. Es bleibt ein kohliger Rückstand, welcher bei fortgesetztem Glühen vollständig verschwindet.

Wird das Polychrom einer trocknen Destillation unterworfen, so erscheinen dunkelgelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse zu einer orangegelben Masse verdichten, dann geht ein gelbbraunes Oel über; starke Gasentwicklung wird nicht beobachtet. In der Retorte bleibt eine sehr voluminöse, fast metallisch glänzende Kohle zurück.

2) Chlorwasser färbt die wässerige Lösung des Polychroms sogleich roth, dann braunroth, hernach dunkelgelb; das Schillern verschwindet vollständig. Wird dann Kalk- oder Barytwasser hinzugesetzt, so färbt sich die Auflösung noch dunkler gelb; sie bleibt aber klar und schillert wieder stark.

Verbindungen. Die wässerige Lösung des Polychroms röthet Lakmus; jedoch scheint dasselbe mit den Salzbasen keine bestimmten chemischen Verbindungen zu liefern. Mit Alkalien und alkalischen Erden trocknet es zu braunen, unförmlichen, in Weingeist und Wasser löslichen Massen ein, deren Lösung ein prächtiges Farbenspiel zeigt. Metallsalze bringen in den Auflösungen des Polychroms keine Niederschläge hervor.

Populin.

Von *Braconnot* entdeckt. (Magazin für Pharmaz. XXXII. 74.)

Vorkommen. In der Rinde von Populus tremula, alba und graeca neben Salicin.

Darstellung. Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, das Dekokt mit Bleiessig, und das zuviel zugesetzte Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Hierauf wird filtrirt, und das Filtrirte abgedampft, zuletzt mit Thierkohle gekocht, und kochend filtrirt. An einem kühlen Orte krystallisirt nach und nach das Salicin heraus (s. dieses). Scheidet sich kein Salicin mehr aus, so wird die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure durch eine concentrirte Lösung kohlensauren Kalis gesättigt. Dabei fällt das Populin zu Boden. Dasselbe wird zwischen Löschpapier gepresst, und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Populin in Krystallen aus.

Auch aus den Blättern von Populus tremula lässt sich durch Fällen des Dekokts mit Bleiessig, und Abdampfen der filtrirten

Flüssigkeit zur Syrupsdicke Populin gewinnen. Dasselbe scheidet sich aus dem Syrup krystallinisch aus, und wird durch Auspressen, Auflösen in 250 Thl. kochenden Wassers, Behandeln mit Thierkohle etc. gereinigt.

Eigenschaften. Das Populin hat einen bitter süsslichen Geschmack, ähnlich dem Süssholz. Es ist in 1000 Thl. kaltem, und 70 Thl. kochendem Wasser löslich. Ziemlich leicht löslich ist es in kochendem Weingeist; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Das Populin schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit; in höherer Temperatur bläht es sich auf, und bildet neben andern Zersetzungsprodukten in Blättern sich sublimirende Benzoesäure.

Es brennt mit hellleuchtender Flamme.

Phosphor, Chlor und Jod scheinen auf trocknem Wege nicht auf Populin zu wirken.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Populin, und liefert *Welters* Bitter. Verdünnte starke Mineralsäuren und Essigsäure lösen das Populin in der Kälte auf. Aus den Auflösungen schlagen Alkalien das Populin unverändert nieder. (Es verhält sich demnach wie eine Basis.)

Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen das Populin. Dauert die Einwirkung nicht sehr lange, so fällt beim Vermischen mit Wasser ein weisses, harzähnliches Pulver zu Boden. Bei längerer Einwirkung bildet sich ein rothgefärbtes Harz. Diese Substanz ist Rutilin genannt worden, und entsteht auch bei Zersetzung des Salicins, und wahrscheinlich auch bei der von Columbin (S. 522), Arthanitin (S. 515), und einiger andern bittern Stoffe.

Primulin.

Von *Hünefeld* entdeckt. (Erdmann's Journ. für prakt. Chemie VII. 58.)

Vorkommen. In der Wurzel von Primula veris.

Darstellung. Der wässerige Auszug der Wurzeln wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand mit 90 prozentigem Weingeist mehrmals extrahirt. Die weingeistige Lösung wird langsam verdunstet. Es fallen reichlich schmutzig weisse, körnig-krystallinische Theilchen nieder; ein geringer Zusatz von Aether befördert die Ausscheidung. Das Ausgeschiedene wird zwischen weissem Fliesspapier ein wenig gepresst, dann in Weingeist gelöst, und mit etwas Bleiessig heiss behandelt. Hierauf wird filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei niedergeschlagen, und durch Abdampfen das Primulin in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Das Primulin krystallisirt aus wässerigem Weingeist in kaum durchsichtigen Nadeln; es ist geruchlos, geschmack- und farblos. Es ist sehr leicht in Wasser, und ziemlich leicht in wässerigem Weingeist löslich; in wasserfreiem Weingeist und in Aether aber unlöslich. Die wässerige Lösung zeigt weder saure noch basische Reaction, und giebt mit Metallsalzen keinen Niederschlag. Es schmilzt in höherer Temperatur, und zersetzt sich zuletzt vollständig. Bei der trocknen Destillation giebt es keine Stickstoff-haltigen Produkte.

Quassiin.

$C_{20}\ H_{25}\ O_6$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 173,10. $O = 100$. 2284,79.

100 Theile C 66,912. H 6,827. O 26,261.

Von *Winkler* entdeckt (Buchner's Repert. LIV. 85.); von *Wiggers* rein dargestellt und analysirt. (Annal. der Pharmaz. XXI. 40 — 48.)

Vorkommen. In dem Holze von Quassia amara und excelsa.

Darstellung. Das geraspelte Holz wird mehrmals mit Wasser ausgekocht, und das filtrirte Dekokt auf $^3/_4$tel des Gewichts vom angewandten Holz abgedunstet. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit gelöschtem Kalk vermischt, und nach einem Tage der Kalkbrei durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Diese wird fast bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit 80 prozentigem Weingeist ausgezogen. Von der weingeistigen Flüssigkeit wird der Weingeist abdestillirt. Der trockne Rückstand, ein Gemenge von Quassiin mit Farbstoff, etwas Kochsalz etc., besitzt ein krystallinisches Ansehen, eine gelbe Farbe, und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Derselbe wird in absolutem Weingeist gelöst, und diese Lösung mit Aether vermischt, wodurch eine braune Masse abgeschieden wird. Das Auflösen in Weingeist und Vermischen mit Aether wird so oft wiederholt, bis nach der Verdunstung des Aethers das Quassiin bei Zusatz von wenig Wasser in reinen Krystallen zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Quassiin bildet sehr kleine, weisse, undurchsichtige, wenig glänzende Prismen, die sich auf mannigfache Art zusammenhängen. Zur Bildung dieser Krystalle ist aber Wasser nöthig. Die Krystalle selbst enthalten aber kein Wasser, und es scheint die Wirkung des Wassers darin zu bestehen, dass es den Weingeist vollständig in sich aufnimmt. Durch Verdunstung der weingeistigen Lösung des Quassiins bleibt ein firnissartiger Rückstand. Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt aber ausserordentlich bitter, und der bittere Geschmack gleicht ganz dem des Holzes.

100 Theile Wasser von 12° lösen 0,45 Quassiin auf. Durch Salze und leicht lösliche organische Stoffe wird seine Löslichkeit sehr vermehrt. Das besste Lösungsmittel ist absoluter Weingeist; die Lösungen reagiren neutral.

Zersetzungen. 1) Beim Erhitzen schmilzt das Quassiin wie ein Harz. Nach dem Erkalten bildet es eine halb durchsichtige, etwas gelbliche Masse, die sehr spröde ist. Der trocknen Destillation unterworfen liefert es die gewöhnlichen Produkte. Bei offener Luft erhitzt brennt es wie ein Harz.

2) Salpetersäure von 1,250 spez. Gewicht löst in der Kälte sehr viel Quassiin auf, und wie es scheint ohne Zersetzung. Die Lösung ist farblos, und schmeckt ausserordentlich bitter; beim Erhitzen aber entwickeln sich rothe Dämpfe unter Bildung von Kleesäure.

3) Eine Auflösung des Quassiins in Wasser wird durch Chlor und Jod nicht gefällt.

4) Verdünnte Säuren vermehren die Löslichkeit in Wasser; sie werden aber nicht im Geringsten neutralisirt. Durch Verdunstung der salzsauren Lösung wird reines Quassiin gewonnen.

5) Concentrirte Schwefelsäure löst das Quassiin in reichlicher Menge auf; durch Verdünnen mit Wasser wird unverändertes Quassiin niedergeschlagen. Beim Erhitzen aber wird dasselbe verkohlt.

6) Verdünnte Alkalien vermehren die Löslichkeit in Wasser, ohne gesättigt zu werden.

Die Lösung des Quassiins in Wasser wird von Gerbsäure sehr reichlich weiss gefällt; Sublimat, Eisenlösungen, Bleizucker und Bleiessig bringen keine Veränderung hervor. Die Lösung des Quassiins in Weingeist wird durch Bleiessig und Bleizucker nicht gefällt; dagegen veranlasst Sublimat eine Trübung; diese scheint jedoch nur von Quassiin herzurühren.

S a l i c i n.

$C_4\ H_5\ O_2$.

100 Theile C 56,94. H 5,813. O 37,253.

Von *Leroux* zuerst rein dargestellt. *Pelouze* und *J. Gay-Lussac* analysirten dasselbe. (Annal. der Pharmaz. I. 43.) Sie erhielten C 55,49 H 6,38 O 38,13. Nach *Piria* besteht das wasserfreie Salicin aus $C_{21}\ H_{24}\ O_9$; das krystallisirte enthält 2 aq. Das Bleisalz ist $= C_{21}\ H_{24}\ O_9 + HO$. Durch Einwirkung von Chlor entstehe $C_{21}\ H_{24}\ O_{11}\ Chl_4$, und Brom liefere $C_{21}\ H_{21}\ O_9\ Br_3$. (Compt. rend. VI. 338.)

Vorkommen. Das Salicin ist ein Bestandtheil der Blätter und

Rinde bitter schmeckender Weidenarten, namentlich der Salix fissa, amygdalina, helix, viminalis, alba, incana, vitellina, so wie einiger Pappeln; in den Blättern der Birken und Erlen ist es nach *Herberger* nicht enthalten, so in Populus tremula, alba und graeca.

Darstellung. Duflos giebt zur Darstellung folgende Vorschrift. Die Rinde wird 3mal mit Wasser ausgekocht, und die Dekokte so weit abgedampft, dass die Flüssigkeit das 3fache der angewandten Weidenrinde beträgt. Dieselbe wird sodann 24 Stunden lang mit fein geschlemmtem Bleioxyd digerirt, und dann die klare Flüssigkeit zur Syrupsdicke abgedampft. Nach einigen Tagen bildet sich eine krystallinische Masse, welche von der Mutterlauge getrennt, und durch Auflösen und Umkrystallisiren gereingt wird. Nach *Nees v. Esenbeck* d. J. wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, und das Dekokt mit Kalkerdehydrat vermischt. Ist die Gerbsäure ausgeschieden, so wird filtrirt, und das Flüssige zur Syrupsdicke abgedampft. Der Syrup wird mit Weingeist vermischt, und die klare weingeistige Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Gummi abgegossen. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung wird das Salicin gewonnen, welches sich durch Auflösen in kochendem Wasser, Behandlung mit Thierkohle etc. reinigen lässt.

Eigenschaften. Das Salicin, welches sich aus der wässerigen Lösung abgeschieden, erscheint in Gestalt kleiner, weisser Schuppen, die unter dem Mikroskope als rectanguläre Blättchen mit schief abgestumpften Kanten erscheinen. In vierseitigen Prismen krystallisirt wird es durch Verdunstung seiner Lösung in verdünnter Säure gewonnen. Es besitzt einen sehr bittern Geschmack. In kochendem Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich; dagegen bedarf es 17,86 Thl. Wasser von + 19°. Auch in Alkohol ist es sehr leicht löslich; dagegen unlöslich in Aether und flüchtigen Oelen. Bei 100° schmilzt es wie von Fett, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Zersetzungen. 1) In hoher Temperatur wird das Salicin zersetzt.

2) Salpetersäure bildet *Welters* Bitter und nur wenig Kleesäure.

3) Wird das Salicin mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt, so entweichen Ameisensäure und ein eigenthümliches Oel, welches von *Piria* Salicylwasserstoff genannt worden ist.

4) Schwefelsäure, welche mit ein wenig Wasser verdünnt worden ist, löst das Salicin auf, ohne sich zu färben. Wird die Lösung mit vielem Wasser vermischt, so entsteht ein weisser, pulverförmiger Niederschlag, welcher geschmacklos ist, und sich in Alkohol, Säuren und Alkalien auflöst. Concentrirte Schwefelsäure löst das Salicin mit rother Farbe auf. Diese Auflösung zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und lässt das zersetzte Salicin in

Gestalt eines purpurrothen Pulvers fallen. — Rutilin *Braconnot.* (S. Popolin S. 540.) Wird die Lösung des Salicins in concentrirter Schwefelsäure mit einer grössern Menge Wasser vermischt, so bleibt das Rutilin in der Auflösung. Dasselbe ist im getrockneten Zustande schmutzig roth, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist. Säuren erhöhen die Farbe, und Alkalien verwandeln sie in violet, ohne es aufzulösen.

Obgleich das Salicin sich leichter in verdünnter Säure löst, als in reinem Wasser, und aus der sauren Lösung durch Alkalien unverändert abgeschieden wird, so besitzt es doch keine basischen Eigenschaften, denn das Salicin krystallisirt beim Verdunsten der sauren Lösung unverändert heraus.

Salicylwasserstoff.

$C_{14}\ H_{12}\ O_4$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 117,82. $O = 100$. 1546,1.

100 Theile C 69,4. H 4,8. O 25,8.

	7 Maass	Kohlengas	2,9512
	3 »	Wasserstoffgas	0,2064
	1 »	Sauerstoffgas	1,1026
=	1 »	Salicylwasserstoffgas . .	4,2602.

Der Salicylwasserstoff wurde von *Piria* entdeckt (Compt. rend. VI. 620.) und analysirt.

Vorkommen. Ist noch nicht in der Natur angetroffen worden.

Bildung. Bei der Zersetzung des Salicins durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und chromsaurem Kali.

Darstellung. Ist bereits beim Salicin angegeben worden.

Zersetzungen. Wird Salicylwasserstoff mit Chlor oder Brom zusammengebracht, so entstehen Chlor- oder Bromsalicyl und entsprechende Wasserstoffsäuren.

	1 At. Salicylwasserstoff	$C_{14}\ H_{12}\ O_4$
	2 » Chlor	Chl_4
		$C_{14}\ H_{12}\ O_4\ Chl_4$
bilden:		
	1 » Chlorsalicyl . .	$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Chl_2$
	1 » Chlorwasserstoff	$H_2\ Chl_2$
		$C_{14}\ H_{12}\ O_4\ Chl_4$.

Verbindungen. Mit Baryt giebt der Salicylwasserstoff eine Verbindung, welche aus

1 At. Baryt
1 » Salicylwasserstoff
1 » Wasser

besteht, also der Formel (C_{14} H_{12} O_4) + BO + HO entspricht. Wird diese Verbindung auf 160° erhitzt, so bleibt

$$C_{14}\ H_{10}\ O_4\ B$$

zurück.

Piria betrachtet den Salicylwasserstoff, analog dem Benzoylwasserstoff, als eine Verbindung von C_{14} H_{10} O_4 + H_2. Die Verbindung C_{14} H_{10} O_4, welche aber noch nicht dargestellt werden konnte, nennt er Salicyl. Die Barytverbindung (bei 160°) wird als eine Verbindung von Baryum + Salicyl angesehen. Das Chlor- und Bromsalicyl entstehen auf gleiche Weise, wie das Chlor- und Brombenzoyl. Das Chlorsalicyl giebt mit Kali krystallisirbare Verbindungen. Wird das Benzoyl als ein Oxyd betrachtet, so würde das Salicyl ein höheres Oxyd desselben Radicals darstellen.

1 At. Benzoyl C_{14} H_{10} + O_2
1 » Salicyl C_{14} H_{10} + O_4.

Salicylwasserstoff kommt ferner in seiner Zusammensetzung ganz mit der von Benzoesäurehydrat überein.

1 At. Benzoesäurehydrat . . . C_{14} H_{12} O_4
1 » Salicylwasserstoff . . . C_{14} H_{12} O_4.

Auch das spez. Gewicht der Dämpfe beider Stoffe ist vollkommen gleich (S. 191).

Dumas (l. c.) vergleicht das Radical C_{14} H_{10} mit Stickstoff. Benzoyl würde dann dem Stickstoffoxyd, die wasserfreie Benzoesäure der salpetrigen Säure, und Salicylwasserstoff so wie Benzoesäurehydrat der salpetrigen Salpetersäure entsprechen.

$$C_{14}\ H_{10} = N$$
$$C_{14}\ H_{10}\ O_2 = NO_2$$
$$C_{14}\ H_{10}\ O_3 = NO_3$$
$$C_{14}\ H_{10}\ O_4 = NO_4.$$

So schön sich auch diese Formeln ausnehmen, so haben sie doch fast keinen wissenschaftlichen Werth. Der Salicylwasserstoff lässt sich auch als eine Sauerstoffsäure betrachten, und kommt am meisten mit der Spiräasäure überein. Beide geben mit Chlor und Brom Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, mit den Salzbasen Salze zu bilden. Man vergleiche dasjenige, was im Nachtrage über die Spiräasäure gesagt worden ist, so wie auch dasjenige, was S. 198 — 201 über organische Wasserstoffsäuren angegeben ist.

S a n t o n i n.

C_5 H_6 O.
100 Theile C 73,63. H 7,21. O 19,16.

Das Santonin wurde gleichzeitig von *Kahler* (Brandes Archiv XXXIV. 318 — 320 und XXXV. 217.) und *Alms* (ibid. XXXIX. 190.) entdeckt. Die gründlichste Untersuchung über diesen Stoff hat *H. Trommsdorff* geliefert. (Annal. der Pharmaz. XI. 190—208.) Analysirt wurde dasselbe von *Ettling* und *Liebig* (ibid. 208).

Vorkommen. In den Blumenspitzen mehrerer Arten Artemisia, einem Gemenge von Blüthen, Blüthenknospen und unreifem Saamen, bekannt unter dem Namen Wurmsaamen (Semen Cinae).

Darstellung. 4 Thl. gröblich zerstossener Wurmsaamen wird mit 1½ Thl. trocknem Aetzkalkhydrat gemengt, und dreimal mit 16—20 Thl. Branntwein (von 0,93—0,94 spez. Gew.) ausgezogen. Die vereinigten reingelben Auszüge werden so weit destillirt, dass 12—16 Thl. Rückstand bleiben. Dieser wird nach dem Erkalten filtrirt, dann zur Hälfte abgedampft, und nachdem er schwach mit Essigsäure übersättigt ist, einige Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich an den Seitenwänden und dem Boden des Gefässes das Santonin in grossen, federartigen Krystallen ab, gemengt mit einer braunen, harzigen, Kalk-haltigen Substanz. Aus der Mutterlauge wird durch Abdampfen noch eine grössere Menge unreines Santonin gewonnen. Dasselbe wird mit kleinen Quantitäten kaltem Alkohol so lange abgewaschen, bis das Harz sich gelöst hat, und der Rückstand weiss erscheint. Das Santonin wird sodann in der 10fachen Menge siedendem Alkohol von 80% gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle behandelt, und kochend filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Santonin in blendend weissen Krystallen heraus.

Eigenschaften. Das Santonin krystallisirt in plattgedrückten sechsseitigen Säulen, in rectangulären Tafeln und in federartigen Krystallgruppen. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, und besitzen nur nach längerem Kauen einen schwach bittern Geschmack; dagegen zeigt die weingeistige Lösung einen in hohem Grade rein bittern Geschmack. Die Krystalle zeigen eine starke lichtbrechende Kraft, sind an der Luft, wenn sie vor dem Lichte geschützt sind, unveränderlich; werden sie aber dem Sonnenlichte nur eine kurze Zeit ausgesetzt, so werden sie gelb. Das spez. Gewicht beträgt 1,247. Zwischen 168 — 170° schmilzt das Santonin zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das bei 100° ausgetrocknete Santonin verliert bei höherer Temperatur kein Wasser. Zu seiner Auflösung bedarf es 4—5000 Thl. kaltes, und 250 Thl. kochendes Wasser. 1 Thl. Santonin löst sich bei 17° in 43 Thl. Weingeist von 0,848 spez. Gewicht; von kochendem Weingeist bedarf es nur 2,7 Thl. Wässeriger Weingeist von 0,928 spez. Gewicht löst bei 17° $^1/_{280}$tel, und beim Siedpunkt $^1/_{10}$tel Santonin

auf; es ist ferner in 75 Thl. kaltem, und in 42 Thl. kochendem Aether löslich; auch löst es sich in fetten und flüchtigen Oelen. Nach *Trommsdorff* röthet die weingeistige Lösung des Santonins nicht die Lakmusfarbe; nach *Ettling* jedoch findet eine Reaction statt. Es brennt mit stark russender Flamme.

Zersetzungen. 1) Wird das Santonin sehr wenig und gleichförmig über dem Schmelzpunkte auf einem flachen Gefässe geschmolzen, so verflüchtigt es sich ohne Zersetzung, in weissen, den Schlund stark reizenden Dämpfen, welche sich zu krystallinischen Nadeln condensiren. In etwas höherer Temperatur aber entwickeln sich, unter Bräuung des Santonins, gelbliche, schwere Dämpfe, die sich an den Seitenwänden des Gefässes nach dem Erkalten zu einer gelben, festen Masse verdichten. Fliesst dieselbe fortwährend in die Retorte zurück, so wird sie immer mehr zersetzt; diese gelbe Masse ist leicht in Weingeist, Aether und Alkalien löslich; dagegen unlöslich in Wasser, und giebt mit Alkalien eine intensiv carminrothe Färbung. Dieselbe Reaction wird auch beobachtet, wenn Santonin mit Alkali oder alkalischen Erden gemengt, erhitzt wird. Diese rothe Färbung ist jedoch nur vorübergehend, und ist von dem Grade der Zersetzung des Santonins abhängig.

2) Rauchende Salpetersäure von 1,50 spez. Gewicht löst schon in der Kälte eine grosse Menge Santonin auf, welches durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen wird. Verdünnte Säure verhält sich wie reines Wasser. Eine Säure von 1,35 spez. Gewicht wirkt in der Kälte nicht merklich ein; beim Kochen wird ein grosser Theil aufgelöst, welcher bei fortdauernder Einwirkung unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine gelbe, bittere, saure Flüssigkeit verwandelt wird, welche beim Vermischen mit Wasser weisse Flocken abscheidet. In der Auflösung befindet sich Kleesäure.

3) Chlorgas äussert im trocknen Zustande in der Kälte keine Wirkung auf das Santonin; wird aber dasselbe bis zum Schmelzen erhitzt, so tritt sogleich Zersetzung ein. Das Santonin verwandelt sich in eine braune, durchsichtige, nach dem Erkalten feste, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche Substanz. Ob diese Verbindung Chlor enthält, ist nicht untersucht, aber sehr wahrscheinlich.

4) Jod auf schmelzendes Santonin gebracht, entweicht plötzlich in violetten Dämpfen, während das Santonin in eine braune, feste, wenig in Wasser und leicht in Weingeist und Alkalien lösliche Substanz verwandelt wird.

5) Verdünnte Schwefelsäure verhält sich zum Santonin wie Wasser. Schwefelsäurehydrat löst in der Kälte anfangs das San-

tonin ohne Zersetzung auf; Zusatz von Wasser scheidet dasselbe unverändert aus; nach einiger Zeit färbt es sich gelb, dann gelblich roth, und zuletzt scheiden sich kirschrothe und bräunlich rothe Flocken aus. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch, nur schneller, wenn Santonin mit concentrirter Schwefelsäure gekocht wird. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Santonin beim Erhitzen in eine harzige Masse.

6) Aehnlich der Schwefelsäure wirken die Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Verbindungen des Santonins.

Obgleich das Santonin sich leicht in den Säuren löst, so besitzt es doch keine basischen Eigenschaften, und kann aus diesen Verbindungen wieder unverändert abgeschieden werden. Die Verbindungen des Santonins mit den Salzbasen sind fast alle in Wasser löslich, und ebenfalls nicht sehr beständig. Bei niedriger Temperatur äussert weder concentrirte noch verdünnte wässerige Kalilauge eine merkliche Einwirkung. Bei anhaltendem Kochen löst sich jedoch das Santonin auf, und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Wird die Auflösung verdunstet, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration, und scheidet auf der Oberfläche gelbe, ölartige Tropfen ab, die nach dem Erkalten eine unkrystallinische, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse darstellen. Wird die wässerige Lösung mit einer Säure vermischt, so fällt unverändertes Santonin zu Boden. Kohlensaures Kali löst ebenfalls beim Kochen eine bedeutende Menge Santonin auf. Wird diese Lösung zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen, so erhält man nach der Verdunstung der alkoholischen Lösung eine neutrale Verbindung von Santoninkali. Dasselbe erscheint als eine weisse oder gelbliche, undeutlich krystallinische Masse, welche leicht in Wasser, Weingeist und verdünnter Kalilauge löslich ist, einen schwach salzigen, etwas alkalischen, bitterlichen Geschmack besitzt, und geröthete Lakmustinctur blau färbt. Wird das Santoninkali erhitzt, so tritt die schon erwähnte intensiv rothe Färbung ein. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung unverändertes Santonin aus. Wird die Auflösung der Kaliverbindung einige Minuten lang gekocht, so zersetzt sich ein Theil der Verbindung, und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Santonin aus, eine Eigenschaft, welche allen Santoninverbindungen eigenthümlich ist. Wird ein Gemenge von Santonin und Kali mit Weingeist-haltigem Wasser übergossen, so nimmt in dem Maasse, als das Santonin sich löst, die Flüssigkeit eine lebhafte, rein carminrothe Färbung an. In dem Augenblick aber, in dem die Verbin-

dung von statten gegangen, bildet sich wieder farbloses Santoninkali. Diese rothe Färbung wird auch bei andern Basen beobachtet, aber nie ohne Zusatz von Säuren. Santoninnatron wird wie Santoninkali erhalten. Es bildet stark seidenglänzende, strahlig gruppirte Nadeln, welche im Sonnenlichte nicht gelb gefärbt werden.

Mit Ammoniak scheint das Santonin keine bestimmte Verbindung zu bilden. Beim Abdampfen scheidet sich reines Santonin aus, während das Ammoniak sich verflüchtigt.

Santoninkalk wird erhalten, wenn Aetzkalk mit Santonin und wässerigem Weingeist bis zum Verschwinden der entstandenen Färbung gekocht, die Masse zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und in die filtrirte Lösung so lange ein Strom von Kohlensäure geleitet wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die von kohlensaurem Kalk abfiltrirte Lösung wird verdunstet, wobei sich der Santoninkalk in seidenglänzenden Nadeln abscheidet.

Santoninbaryt verhält sich ganz analog dem Santoninkalk. Schwefelsaures Zinkoxyd giebt mit Santoninkali keinen Niederschlag, wenn die Lösungen beider Salze verdünnt sind; im concentrirten Zustande entsteht ein weisser, flockiger, in Wasser leicht löslicher Niederschlag. Santoninblei scheidet sich in Flocken aus, wenn Santoninkalilösung mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt wird. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Eisenoxydulsalze werden von Santoninkali weiss, Eisenoxydsalze isabellgelb niedergeschlagen. Verdünnte Santoninkalilösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag. Quecksilberoxydulsalze geben eine weisse, Oxydsalze aber keine Fällung. Silbersalze werden weiss gefällt.

Ueber das gelbe Santonin.

Wie bereits oben bemerkt wurde, besitzt das Santonin die Fähigkeit, im Sonnenlichte sich gelb zu färben. Diese Färbung erfolgt sowohl in der Luft als im luftleeren Raume; eben so unter Wasser, Weingeist, Aether, Oelen u. s. w. Die Farbe erscheint anfangs schwefelgelb, und steigert sich allmählig bis zum Goldgelb. Während dem Gelbwerden zerspringen die Krystalle in kleine Stücke, die dabei oft weit umhergeschleudert werden. Geschmolzenes Santonin wird gleichfalls gelb, und erhält dabei kleine Risse. Wird das gelbe Santonin mit Weingeist und einem Alkali erhitzt, so tritt während der Verbindung nicht eine rothe, sondern eine gelbe Färbung ein, die aber nach und nach verschwindet. Die Verbindung, welche entsteht, unterscheidet sich nicht von der,

welche vom weissen Santonin dargestellt wird. Säuren scheiden weisses Santonin aus, welches wieder denselben Veränderungen unterworfen werden kann. Wird das gelbe Santonin in Weingeist oder in einer andern Flüssigkeit gelöst, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung sehr schnell, und das Santonin krystallisirt beim Abdampfen wieder in weissen Krystallen heraus. Jedoch ist das so erhaltcne Santonin verschieden von dem vorher nicht veränderten, denn es vereinigt sich mit Alkalien unter gelber Färbung, und giebt mit Alkalien erhitzt keine rothe, sondern braune oder rothbraune Farbe. Wird es jedoch aus seinen Verbindungen durch Säuren geschieden, so erscheint es wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften. Diese Verwandlung des Santonins ist sehr interessant, und gleicht in gewisser Beziehung der Verwandlung des Cyansäurehydrats in unlösliche Cyanursäure (S. 257). Sie beruht ohne Zweifel auf einer Umsetzung der Bestandtheile. (*Trommsdorff* l. c.)

S a p o n i n.

Struthiin.

$C_{13}\ H_{23}\ O_8$. (?)

100 Theile C 51,0. H 7,4. O 41,6.

Von *Bussy* untersucht und analysirt. (Annal. der Pharm. VII. 168.)

Vorkommen. In der Wurzel von Saponaria officinalis u. Gypsophila struthium. (*Blei*, Annal. der Pharm. IV. 283. *Bussy*. *Buchholz*.)

Darstellung. Nach *Bussy* wird die gestossene Wurzel einigemal mit Weingeist von 36° B. mehrere Minuten lang ausgekocht, und die weingeistige Flüssigkeit kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Saponin aus. Dasselbe wird auf Leinen gesammelt, und der Niederschlag stark ausgepresst. Durch Abdampfen der gelb gefärbten alkoholischen Lösung wird ein Extrakt gewonnen, aus welchem durch Behandlung mit kochendem Weingeist eine neue Quantität Saponin erhalten werden kann. Durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Weingeist wird es ganz weiss erhalten. *Blei* behandelt die Wurzeln zuerst mit Aether, um das Fett auszuziehen.

Eigenschaften. Das Saponin ist weiss und nicht krystallisationsfähig; es besitzt einen scharfen, pikanten, anhaltenden Geschmack; gepulvert erregt es starkes Niessen. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich. Die Auflösung ist trübe, wird aber durch Filtriren hell, und schäumt selbst in verdünntem Zustande sehr stark auf. In Weingeist ist das Saponin ebenfalls löslich, und zwar um so reichlicher, je schwächer derselbe ist; 500 Thl. kochender wasserfreier Alkohol lösen 1 Thl. auf, welcher sich beim Erkalten wieder grösstentheils ausscheidet. In Aether ist es ganz unlöslich.

Zersetzungen. 1) Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen bläht sich das Saponin auf, wird schwarz und giebt saure brenzliche Produkte; beim Zutritt der Luft brennt es unter Aufblähen mit Flamme, und verbreitet einen sehr dicken, etwas aromatisch riechenden Rauch.

2) Salpetersäure zersetzt das Saponin. Wird 1 Thl. Saponin mit 4 Thl. Salpetersäure von 1,33 spez. Gewicht vermischt, so coagulirt das Saponin wie Eiweiss; nach einiger Zeit bildet sich unter starker Gasentwicklung auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelbe, scheinbar harzige Substanz, welche nach beendigter Reaction erhärtet. Der flüssige Theil ist stark sauer, und besitzt eine gelbe Farbe. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein schwach gelber Niederschlag, welcher dieselben Eigenschaften wie das Harz besitzt; wird die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so bleibt etwas Schleimsäure zurück. — Die harzige Substanz ist gelb, trocken brüchig, hat einen schwach bittern Geschmack, und ist weder in warmem noch kaltem Wasser auflöslich; dagegen löst sie sich in Weingeist, und diese Lösung röthet Lakmus, selbst wenn das Harz öfters mit Wasser gewaschen worden ist. Aetzkali löst diese Substanz mit dunkelrother Farbe auf; sie zersetzt das kohlensaure Kali in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure etc. (*Bussy*). Bei der trockenen Destillation findet Aufblähung und Gasentwicklung statt, und zugleich bemerkt man den Geruch nach Aceton.

Nach den Untersuchungen von *Fremy* wird das Saponin durch Behandlung mit Säuren und Alkalien in eine schwache Säure verwandelt. Wird das Saponin in schwacher Kalilauge bis zur vollständigen Sättigung aufgelöst, und die Auflösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so zerfällt das Saponin in 2 Substanzen, welche sich mit dem Kali verbinden. Die eine Verbindung löst sich in Weingeist auf, die andere nicht. Die weingeistige Lösung enthält saponinsaures Kali; was das Unlösliche ist, ist nicht untersucht.

Saponinsäure.

$C_{26}\ H_{46}\ O_{12}$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 278,38. $O = 100$. 3472.

100 Theile C 57,20. H 8,26. O 34,54.

Von *Fremy* entdeckt und analysirt.

Bildung. Bei der Einwirkung des Kalis auf Saponin.

Darstellung. Die weingeistige Lösung des saponinsauren Kalis wird abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und das Kali mit einer Säure gesättigt, wobei die Saponinsäure zu Boden fällt.

Eigenschaften. Die Saponinsäure stellt ein weisses, in kaltem Wasser und Aether unlösliches Pulver dar; dagegen löst sie sich in kochendem Wasser und in Weingeist. Sie schmilzt erst im Momente ihrer Zersetzung, und liefert bei der trocknen Destillation kein krystallisirendes Produkt. Von Salpetersäure wird sie in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

Die Saponinsäure ist eine sehr schwache Säure, und treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen. Die neutralen alkalischen Salze reagiren basisch; dagegen verhalten sich die zweifach saponinsauren Salze neutral. Diese sind in Wasser schwer löslich; leichter in Weingeist, und lassen sich aus dem letztern krystallinisch darstellen.

Scillitin

Von *Vogel* dargestellt. (Schweigger's Journ. VI. 101.)

Vorkommen. In den frischen Meerzwiebeln (Scilla maritima).

Darstellung. Der aus den frischen Meerzwiebeln ausgepresste Saft wird eingedampft, und das Extrakt mit Weingeist behandelt. Der weingeistige Auszug wird abgedampft, und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird zur Fällung des Gerbstoffs mit Bleizuckerlösung präcipitirt, filtrirt, und das überschüssige Blei aus dem Filtrirten durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen das Scillitin, welches aber nach *Tilloy* noch Zucker enthält. (Journ. de Pharm. XII. 631.) Um den Zucker zu entfernen, löst *Tilloy* das Scillitin in Weingeist auf, und vermischt die Auflösung mit Aether, wodurch der Zucker mit etwas Scillitin ausgefällt wird. Durch Abdampfen der Lösung wird das reine Scillitin gewonnen.

Eigenschaften. Das Scillitin bildet eine farblose, spröde Masse, von harzähnlichem Geruch und einem höchst bittern Geschmack. Beim Erhitzen bläht es sich auf, und wird unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker zerstört. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, und unter Anwendung von Wärme auch in absolutem Weingeist. In Aether ist es unlöslich. Verdünnte Säuren wirken nicht auf das Scillitin. Ein Gran soll hinreichen, einen Hund zu tödten. Enthält das Scillitin noch Zucker, und wird dasselbe in seiner wässerigen Lösung mit Thierkohle behandelt, so verbindet sich das Scillitin vollständig mit der Kohle, während der Zucker in der Auflösung bleibt.

Senegin.

Polygalin. Polygalasäure.

$C_{22}\ H_{36}\ O_{11}$.

100 Theile C 55,93. H 7,47. O 36,60.

Das Senegin wurde von *Gehlen* entdeckt. (Berl. Jahrb. 1804. 112.) Mit diesem Stoff beschäftigten sich ferner *J. Dulong* (Journ. de Pharm. XIII. 572.), *Feneulle* (Journ. de chim. medic. 1826. 431.), *Peschier*, und in neuester Zeit *Quevenne* (Journ. de Pharm. 1836. 449—480.), welcher denselben auch analysirte.

Vorkommen. In Polygala Senega und virginea.

Darstellung. Nach *Quevenne* wird das Senegin auf folgende Weise gewonnen. Die Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die Dekokte eingedampft, mit Bleizuckerlösung gefällt, filtrirt, das Filtrirte wird, nachdem das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen ist, zur Extraktdicke abgedampft. Das gewonnene Extrakt wird mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, und aus dem braunen Rückstand durch Aether die braune bittere Substanz ausgezogen. Das vom Aether Ungelöste wird in Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Bleiessig gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Flüssige vom Schwefelblei abfiltrirt. Das Filtrirte wird zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Senegin aus. Aus dem getrockneten Schwefelblei lässt sich durch Ausziehen mit kochendem Weingeist ebenfalls Senegin gewinnen.

Eigenschaften. Das Senegin ist weiss, pulverig, geruchlos, anfangs wenig, später sehr scharf schmeckend, und besitzt die Eigenschaft, den Schlund stark zusammenzuziehen. Das Pulver erregt starkes Niessen. An der Luft ist es unveränderlich. Von kaltem Wasser wird es langsam, schnell und vollständig von kochendem Wasser aufgelöst. Das Senegin löst sich auch in Weingeist, besonders in warmem; unlöslich ist es in Aether und in fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Wasser schäumt stark beim Schütteln.

Zersetzungen. 1) Das Senegin lässt sich bis auf 200° erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; höher erhitzt bräunt es sich und liefert saure Produkte. Bei Zutritt der Luft verbrennt es mit einer stark rauchenden Flamme ohne Rückstand.

2) Concentrirte Salpetersäure löst das Senegin mit gelber Farbe auf, und verwandelt es in eine bittere Substanz und in Kleesäure.

3) Schwefelsäure färbt das Senegin anfangs gelb, und nach einiger Zeit rosenroth, wobei es sich nach und nach auflöst. Die Lösung wird dann violet, welche Farbe nach einigen Stunden in graublau übergeht, und endlich unter Bildung eines leichten, grauen Niederschlags ganz verschwindet. Gasentwicklung wird bei diesen Erscheinungen nicht bemerkt. Sie treten aber nur ein bei Zutritt der Luft; ohne diese entsteht nur eine rothbraune Lösung.

4) Wird 1 Thl. Senegin mit 30 Thl. concentrirter Salzsäure angerührt, und 24 St. stehen gelassen, so wird es in eine gelatinöse Masse verwandelt, welche fast ganz unlöslich in Wasser ist, sich aber vollständig in kochendem absolutem Weingeist auflöst. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser gelatinös gefällt. Im getrockneten Zustande erscheint das veränderte Senegin als eine feste Masse von gelber Farbe; es schmeckt anfangs nicht, hintennach aber stark bitter. Im Wasser schwillt es wieder auf. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus, und fällt die Salze von Eisen, Kupfer, Blei, Platin, Kalk und Baryt. Die Salzsäure, welche die Veränderung bewirkt, enthält nichts aufgelöst.

Verbindungen des Senegins.

Das Senegin verhält sich wie eine schwache Säure; es bildet jedoch mit den Salzbasen keine bestimmte Verbindungen, wesshalb auch sein Atom-Gewicht nicht angegeben werden kann. Alkalien färben die wässerige Lösung des Senegins schwach grünlich; Barytwasser im Ueberschuss weiss. Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd, essigsaures Kupfer- und Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd fällen die freie Säure nicht; dadegen die an Kali gebundene. Chlorgold-, Chlorplatin und Sublimat, so wie auch Brechweinstein fällen weder die freie noch die gebundene Säure. Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul geben weisse Niederschläge.

Smilacin.

Pariglin. Salsaparin.

$C_9\ H_{15}\ O_3$.

Krystallisirt $C_9\ H_{15}\ O_3 + aq$.

100 Theile C 63,607. H 8,654. O 27,741.

Palota nannte das Smilacin Pariglin, *Folchi* Smilacin, *Thuebeuf* Salsaparin, und *Batka* Parillinsäure. Nach den Untersuchungen von *Poggiale* sind die verschiedenen Stoffe identisch. Das Smilacin wurde von *Poggiale* (Journ. de Pharm. 1833. Oct. 553 — 564), *Thuebeuf* und *Petersen* analysirt. Die Resultate sämmtlicher Chemiker stimmen mit der oben angegebenen Zusammensetzung überein.

Vorkommen. In der Wurzel von Smilax Sarsaparilla, und in der Rinde von China nova.

Darstellung. Nach *Thuebeuf* wird das Smilacin auf folgende Weise gewonnen. Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgekocht, und die erhaltene Tinctur bis auf ²⁄₃tel abdestillirt. Der Rückstand wird 24 St. lang mit Thierkohle digerirt, dann warm filtrirt und krystallisiren gelassen.

Eigenschaften. Das Smilacin ist weiss, pulverförmig, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln, welche farblos sind. Im festen Zustand besitzt es keinen Geschmack, in den Lösungen aber schmeckt es bitter, herb und eckelhaft. Die Krystalle verlieren beim Erwärmen 8,56 Proz. Wasser. Es ist in kaltem Wasser nicht löslich, und wenig löslich in kochendem Wasser und in kaltem Weingeist; in kochendem und in Aether löst es sich vollständig auf. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, und zeigt keine saure Reaction.

Zersetzungen. 1) Wird das Smilacin in einer Glasröhre erhitzt, so schmilzt es, färbt sich dann, und liefert die gewöhnlichen Produkte der trocknen Destillation. Als Rückstand bleibt eine leichte, metallisch glänzende Kohle.

2) Salpetersäure löst das Smilacin auf, fällt es aber zum Theil gelb. Wasser schlägt aus der Lösung unverändertes Smilacin nieder.

3) Chlor über geschmolzenes Smilacin geleitet bildet eine gelbe, weiche, beim Erkalten krystallinisch gestehende Masse, die nicht näher untersucht ist. Wird Chlorgas in eine Lösung von Smilacin geleitet, so färbt sich dieselbe gelb.

4) Phosphorsäure löst das Smilacin.

5) Wird Schwefelsäure tropfenweise zum Smilacin gefügt, so färbt es sich dunkelroth, dann violet und zuletzt blassgelb; das Smilacin wird aber ohne Zersetzung aufgelöst, und kann durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen werden. Verdünnte Schwefelsäure löst es in der Wärme ebenfalls; durch Verdünnen mit Wasser wird nichts niedergeschlagen. Aus dieser Lösung krystallisirt das Smilacin in kleinen prismatischen Krystallen.

In Salzsäure ist das Smilacin ebenfalls löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung in seidenglänzenden Krystallen.

Spartiin.

Nach *Lecanu* haben *Lorenzo* und *Moreno* im Spartium monospermum eine dem Salicin ähnliche, krystallinische Substanz entdeckt. Dieser Stoff wurde auf gleiche Weise abgeschieden, wie das Salicin nach der *Braconnot*'schen Methode. (Journ. de chim. med. Dec. 1833. 747. Journ. für prakt. Chemie I. 78.)

Surinamin.

Von *Hüttenschmid* entdeckt. (*Geiger*'s Magaz. VII. 287.)

Vorkommen. In der Rinde von Geoffroya surinamensis.

Darstellung. Das weingeistige Extrakt der Rinde wird mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung durch Bleiessig gefällt, filtrirt, und aus dem Filtrirten das überschüssige Blei durch Schwefel-

wasserstoff niedergeschlagen. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Abdampfen das Surinamin gewonnen.

Eigenschaften. Das Surinamin bildet weisse, sehr feine, voluminöse, wollige Nadeln, von fadem Geschmacke. Es zeigt weder saure noch basische Eigenschaften. Es ist in kaltem Wasser wenig, aber ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Die Lösung erleidet keine Veränderung durch Jod, Ammoniak, salpetersaures Quecksilberoxydul und Galläpfeltinctur.

Zersetzungen. 1) Es entwickelt in einer Glasröhre erhitzt zuerst einen Geruch nach Zwetschgenkörnern, und liefert ein Destillat, welches Curcuma schwach röthen soll. (Es ist aber doch wahrscheinlich Stickstoff-frei.) Im Rückstande bleibt ohne Asche verbrennende Kohle.

2) Salpetrige Salpetersäure mit Surinamin erwärmt giebt eine zuerst violete, dann stark dunkelblaue Flüssigkeit. Diese blaue Flüssigkeit giebt mit Chlor eine violete Färbung; Schwefelwasserstoff bringt zuerst eine gleiche Farbenänderung hervor, nach 24 Stunden aber tritt Entfärbung ein.

Das Surinamin löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die farblose, bitter schmeckende Auflösung liefert beim Abdampfen Krystallblättchen und eine braune Mutterlauge, aus welcher durch kohlensauren Baryt unverändertes Surinamin abgeschieden wird.

Die Auflösung des Surinamins in Salzsäure lässt beim Abdampfen feine, durchsichtige, strahlig vereinigte und haarförmig gebogene Krystalle, welche mit Wasser übergossen undurchsichtig weiss werden. Auch in reiner Kalilauge ist das Surinamin leichter als in reinem Wasser löslich, und hinterlässt beim Abdampfen eine weisse, aus kleinen Warzen bestehende Haut. (*Hüttenschmid.*)

Tanghinin.

Von *Henry* d. J. und *Olivier* dargestellt. (Journ. de Pharmaz. X. 52.)

Vorkommen. In den Mandeln der Tanghinia madagascariensis.

Darstellung. Die Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oele befreit. Der Rückstand wird mit Aether erschöpft. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wird das Tanghinin in Krystallen gewonnen.

Eigenschaften. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das Tanghinin bei der freiwilligen Verdunstung in durchsichtigen, glänzenden Schuppen, die in der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Es besitzt einen äusserst brennenden Geschmack, der zuerst bitter ist, und später ein Gefühl von Zusammenschnürung

des Schlundes bewirkt. In Wasser ist es unlöslich. Von Säuren wird es gelb gefärbt, und von Essigsäure gelöst, giebt aber mit denselben keine krystallisirbare Verbindung. Beim gelinden Erhitzen schmilzt es, und gleicht dann einem gelben Harze. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser, und durch die Salze des Bleies, Quecksilbers und Silbers weiss niedergeschlagen.

Variolarin.

Von *Robiquet* dargestellt. (Annal. de chim. et de phys. XLII. 240. 243.)

Vorkommen. In Variolaria dealbata (Lichen dealbatus).

Darstellung. Die stark getrocknete Flechte wird mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Tinctur setzt beim Erkalten ein eigenthümliches Fett ab, und liefert, von demselben getrennt, beim Verdunsten Krystalle von Variolarin. Dasselbe wird abermals in kochendem Weingeist gelöst, und zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Das Variolarin bildet weisse, lange, nadelförmige Krystalle, welche luftbeständig sind, sehr leicht schmelzen, und im geschmolzenen Zustande ein durchsichtiges Liquidum darstellen, welches beim Erkalten zu einer aus krystallinischen Blättchen bestehenden Masse erstarrt. Das Variolarin ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist und Aether.

Bei der trocknen Destillation liefert es anfangs ein flüchtiges, stark riechendes Oel, und dann ein krystallinisches Sublimat. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück. Das Variolarin gleicht sehr den Fetten.

Wermuthbitter.

Absynthiin.

Das Wermuthbitter wurde von *Pelletier* und *Caventou* zuerst unrein (Journ. de chim. medic. IV. 556.), und später von *Mein* rein dargestellt. (Annal. der Pharmaz. VIII. 61.) *Leonardi* (Brandes Archiv. XXVIII. 211).

Vorkommen. In Artemisia Absynthium. L.

Darstellung. Nach *Mein* wird das Wermuthbitter auf folgende Weise gewonnen. Die getrockneten und blühenden Spitzen des Wermuths werden im fein zerschnittenen Zustande mit so viel Wasser übergossen, als dieselben einsaugen können. Nach 24 St. wird die Masse ausgepresst, und der Rückstand noch 2 bis 3 mal auf gleiche Weise behandelt. Die wässerigen Lösungen werden

bis zur Extraktdicke auf dem Wasserbade eingedampft, und das gewonnene Extrakt mit Weingeist so lange ausgezogen, als dieser noch einen bittern Geschmack annimmt. Die weingeistige Lösung wird abdestillirt, der Rückstand zur Extraktdicke abermals eingedampft, und das erhaltene Extrakt mit Wasser behandelt. Dabei scheidet sich ein Theil Bitter ziemlich rein aus. Dasselbe wird ausgewaschen, das Waschwasser mit der wässerigen Lösung vermischt, und das Ganze zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist ein Gemenge von Wermuthbitter, Extraktivstoff und Schleimzucker. Er wird in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung mit Aether vermischt, wodurch Extraktivstoff und Schleimzucker gefällt werden, während das Wermuthbitter gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung wird dasselbe noch gemengt mit Extraktivstoff gewonnen. Um es zu reinigen, wird es mehrmals in Weingeist gelöst, und jedesmal aus der weingeistigen Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Wird das Wermuthbitter zuletzt wieder in Weingeist gelöst, und so lange mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, als noch eine Trübung entsteht, die Lösung ohngefähr mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, und im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Weingeists verdunstet, so erhält man durch Filtriren, Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Erhitzen des ganzen Gemenges, abermaliges Filtriren und Abdampfen des Filtrats das vollkommen reine Wermuthbitter.

Eigenschaften. Das vollkommen reine Wermuthbitter ist weiss, und besitzt nach *Mein* die Fähigkeit zu krystallisiren. Es besitzt einen äusserst stark bittern Geschmack, schmilzt bei einer hohen Temperatur, und verhält sich in mancher Beziehung wie ein Harz. Das beste Auflösungsmittel ist der Weingeist, dann folgt der Aether und zuletzt das Wasser, von welchem das frisch bereitete Wermuthbitter über 1000 Theile zur Lösung bedarf. Durch lange Einwirkung der Luft wird es in Wasser löslicher. Die concentrirte wässerige Lösung reagirt sauer.

Das Wermuthbitter wird von verdünnten, wässerigen und kohlensauren Alkalien sehr leicht aufgelöst, und die Lösungen werden durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübt; Säuren, concentrirte Lösungen von Alkalien und andere leicht lösliche Salze bewirken mit der concentrirten Lösung des Wermuthbitters zusammengebracht, eine käsige Fällung. Concentrirte Salpetersäure löst das Wermuthbitter langsam zu einer gelben Flüssigkeit auf.

Concentrirte Schwefelsäure mit Wermuthbitter zusammengebracht, wird zuerst gelb und später dunkel purpurroth gefärbt. Bei der trocknen Destillation liefert es keine Stickstoff-haltigen Produkte.

Zanthopikrin.

Von *Chevallier* und *G. Pelletier* dargestellt. (Buchner's Repert. XXVII. 99.)

Vorkommen. In der Rinde von Zanthoxylum caribaeum.

Darstellung. Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen. Aus dem weingeistigen Auszug wird der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird zuerst mit Wasser und dann mit Aether erschöpft. Das in Wasser und Aether Unlösliche wird in Weingeist gelöst, und durch freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung das Zanthopikrin in Krystallen gewonnen.

Eigenschaften. Das Zanthopikrin erscheint als weisse (schwach gelbe), seidenglänzende Krystallen, welche geruchlos und luftbeständig sind. Es besitzt einen zusammenziehenden, äusserst bittern Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, löst sich schwer in Wasser, leichter in Weingeist, und gar nicht in Aether. Aus der wässerigen Lösung kann durch Blutkohle das Zanthopikrin vollständig entzogen werden; aus der Kohle wird es durch Weingeist wieder aufgelöst.

Zersetzungen. 1) Das Zanthopikrin sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unverändert.

2) Salpetersäure ertheilt ihm eine röthliche Farbe.

3) Chlor wirkt auf die Lösung nur langsam zersetzend ein; erst nach längerer Zeit bildet sich ein brauner Niederschlag. Unterchlorigsaures Natron zerstört es gänzlich.

4) Langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verändert seine Zusammensetzung; ein Theil verliert sein Vermögen zu krystallisiren, und wird in ein gelbbraunes, sehr bitteres Extrakt verwandelt. Concentrirte Säuren färben es braun.

Erd- und Metallsalze bewirken keine Fällung in der Lösung des Zanthopikrins. Werden sie aber in concentrirten Lösungen angewandt, so schlagen sie dasselbe unverändert nieder.

Chlorgold giebt mit dem Zanthopikrin eine unlösliche Verbindung, welche mit Zinnauflösung Goldpurpur und mit Silberauflösung Chlorsilber liefert.

Im reinen Zustande gefärbte Verbindungen.

(Farbstoffe.)

Diejenigen Stickstoff-freien organischen Verbindungen, welche im reinen Zustande eine bestimmte Farbe besitzen, zeigen in chemischer Beziehung eben so wenig übereinstimmende Verhältnisse, als die im vorhergegangenen Abschnitt abgehandelten farblosen Verbindungen; diese Verschiedenheiten beziehen sich nicht allein

auf ungleichgefärbte Stoffe, sondern auch auf solche, welche sich durch dieselbe Farbe auszeichnen. Mehrere gefärbte Verbindungen sind Oxyde nicht gefärbter Verbindungen; sie können durch desoxydirende Mittel, wie durch metallisches Zink, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium etc., in den farblosen Zustand zurückgeführt werden, und erlangen die frühere Farbe wieder, so bald sie mit Luft oder Sauerstoff in Berührung gebracht werden. Hieher gehört z. B. der Farbstoff des Campechenholzes. Das Erythrin, welches im reinen Zustande farblos ist, nimmt eine rothe Farbe an, so bald es der gemeinschaftlichen Einwirkung von Luft und einer alkalischen Substanz ausgesetzt wird. Aehnlich verhält sich das Orcin. Diese Stoffe hätten demnach bei den nicht gefärbten Verbindungen abgehandelt werden müssen; des Zusammenhangs wegen mit ihren gefärbten Oxyden glaubte ich jedoch sie nicht von den letztern trennen zu dürfen.

Die chemischen Reagentien, welche die Fähigkeit besitzen, zersetzend auf organische Substanzen einzuwirken, bringen eine Farbenänderung oder gänzliche Entfärbung bei ihrer Einwirkung auf die gefärbten Verbindungen hervor. So besitzt das Chlor, das Brom die Fähigkeit, sämmtliche Farbstoffe zu zerstören (S. 295—296). Die Säuren und Alkalien bewirken häufig Farbenänderungen; so werden in der Regel die blauen Farbstoffe durch Säuren roth und durch Alkalien grün gefärbt. Die schweflige Säure bleicht mehrere gefärbte Verbindungen, indem sie sich mit denselben zu farblosen Verbindungen vereinigt; werden diese mit schwachem Chlorwasser zusammengebracht, so tritt wieder Färbung ein; das Chlor oxydirt nämlich die schweflige Säure zu Schwefelsäure, welche mit der ursprünglichen Farbe sich zu einer andern Nüance vereinigt; das Gleiche tritt auch ein, wenn die farblose Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wird.

Da sich einige Farbstoffe nach ihrem Verhalten zum Wasser mehr dem Gummi, andere nach ihrem Verhalten zum Weingeist mehr den Harzen nähern, so unterscheiden einige Chemiker harzige und gummige (extractive) Farbstoffe (*Gmelin*). In den meisten chemischen Lehrbüchern sind die gleichgefärbten Verbindungen gemeinschaftlich abgehandelt, und in der Regel werden rothe, blaue, grüne und gelbe Farbstoffe unterschieden. Diese Eintheilung kann allein nur einen praktischen, keineswegs aber einen wissenschaftlichen Zweck haben; denn es werden bei derselben die chemisch verschiedenartigsten Stoffe neben einander gestellt. Die Frage: warum ist das Gentianin gelb und das Anemonin weiss? vermag die Chemie bis jetzt nicht zu beantworten. Dass das weisse Orcin sich bei seiner Oxydation und Verbindung mit Ammoniak in

Flechtenroth verwandelt, ist nicht merkwürdiger, als die Thatsachen, dass Bleioxyd gelb, Mennig roth, Cyan ein farbloses Gas und Paracyan ein schwarzer Körper ist. Es wäre gewiss höchst unwissenschaftlich, die Metalle und deren Verbindungen nach der Farbe abzuhandeln. Bereits auch beginnt man einzusehen, dass die bis jetzt beliebte Eintheilung der organischen Verbindungen in Oele, Harze, Farbstoffe, Zuckerarten, Stärkmehlsorten etc. etc., einer wissenschaftlichen Begründung der organischen Chemie nicht förderlich sein kann, und so wird bald eine Zeit kommen, wo die Rubrik „Farbstoffe" in den wissenschaftlichen Werken über organische Chemie ganz verschwunden sein wird. Die gefärbten organischen Verbindungen sind, ohne Rücksicht auf ihre Farbe, in alphabetischer Ordnung beschrieben.

Alkannaroth.

Anchusasäure. Pseudo-Alkannin.

$C_{17}\ H_{20}\ O_4$.

100 Theile C 71,23. H 6,84. O 21,93.

Von *Pelletier* dargestellt. (Ann. de chim. et de phys. LI. 182.)

Vorkommen. In der Wurzel von Anchusa tinctoria (Alkanna-Wurzel).

Darstellung. Die Wurzeln werden mit Wasser erschöpft, und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali ausgezogen. Der erhaltene Auszug wird mit einer Säure übersättigt, wodurch das Alkannaroth niedergeschlagen wird. Auch lässt sich durch Behandeln des weingeistigen Extrakts mittelst Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung der reine Farbstoff erhalten.

Eigenschaften. Das Alkannaroth gleicht in seinen Eigenschaften einem Harze. Es erscheint als eine dunkelrothe Substanz, von harzigem Bruche, erweicht in der Wärme, ist in Wasser unlöslich, wird aber von Weingeist mit carmoisinrother Farbe gelöst; noch leichter löst es sich in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen.

Zersetzungen. 1) Werden die Auflösungen des Alkannaroths längere Zeit gekocht, so verwandelt sich dasselbe in eine braune Substanz. Das Gleiche erfolgt auch, wenn die weingeistige oder ätherische Lösung mit Wasser vermischt, und dann einige Zeit gekocht wird. Die rothe Farbe verwandelt sich in Blaugrün, und nach dem Abdampfen bleibt eine schwarze Masse, die in Wasser und Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung des zersetzten Alkannaroths ist lillafarbig; sie wird durch Chlor roth, durch Säuren grau, und durch Alkalien blau gefärbt.

2) Bei der trocknen Destillation entwickelt das Alkannaroth keine ammoniakalischen Produkte; ein Theil sublimirt dabei unver-

ändert in Gestalt eines violetten Rauches, welcher sich in dicken Flocken verdichtet; der Sublimations- und Zersetzungspunkt liegen so nahe beisammen, dass das Meiste bei der Operation zerstört wird.

3) Salpetersäure in verdünntem Zustande zersetzt das Alkannaroth nur sehr langsam; concentrirte verwandelt es bei Mitwirkung von Wärme in Kleesäure und in eine bittere Substanz.

4) Schwefelsäure scheint das Alkannaroth ohne Zersetzung aufzulösen; beim Verdünnen mit Wasser fällt unverändertes Roth zu Boden.

5) Chlorwasserstoffsäure zeigt keine Einwirkung.

Die Alkalien lösen, wenn sie im Ueberschuss angewandt werden, den Farbstoff mit blauer Farbe auf. Wird das Alkannaroth genau durch das Alkali gesättigt, so bilden sich schwer lösliche Verbindungen. Diese sind in Aether löslich, und besitzen eine blaue Farbe. Säuren stellen die Farbe wieder her. Die weingeistige Lösung des Alkannaroths wird durch eine wässerige Lösung von einfach Chlorzinn carmoisinroth, durch Bleiessig blau, durch Eisensalze dunkel violet, und durch Sublimatlösung fleischfarben niedergeschlagen. Alaun bringt in der Auflösung des Alkannaroths keinen Niederschlag hervor.

Brasilin.

Fernambukroth.

Von *Chevreul* rein dargestellt. (Annal. de chim. et de phys. LXVI. 266.) *Bonsdorff* (*Schweigger*'s Journ. XXXA. 216. 329).

Vorkommen. Im Fernambukholz (Caesalpina echinata) und im Brasilienholz (Caesalpina Sapan, crista und vesicaria).

Darstellung. Das geraspelte Holz wird mit Wasser ausgezogen, und der Auszug zur Trockne abgedampft. Die trockne Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung einige Zeit mit Bleioxyd geschüttelt, dann filtrirt und abermals zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Weingeist behandelt, hierauf filtrirt und die weingeistige Tinctur, nachdem sie etwas eingedampft wurde, mit Leimlösung zur Fällung des Gerbstoffs vermischt; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird eingetrocknet, und die trockne Masse in Weingeist gelöst, vom überschüssig zugesetzten Leim abfiltrirt, und das Filtrat langsam verdunstet, wobei das Brasilin herauskrystallisirt.

Eigenschaften. Das reine Brasilin krystallisirt in kleinen orangefarbigen Krystallen. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Die Auflösungen sind röthlich gelb. Die wässerige Lösung lässt

sich lange Zeit aufbewahren, ohne eine Veränderung zu erleiden. Durch Zusatz von wenig Säure färbt sich die Lösung schwach gelb; durch eine grössere Menge werden gelbe Flocken gefällt. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure geben ein schmutziges, dagegen Phosphorsäure und Citronensäure ein sehr schönes haltbares Gelb.

Schweflige Säure, unterschweflige Säure, Schwefelwasserstoff, so wie auch metallisches Zink bleichen und zerstören die Farbe; jedoch soll nach *Kuhlmann* durch Einwirkung von Luft die Farbe wieder erscheinen.

Bei der trocknen Destillation scheint es sich theilweise zu verflüchtigen.

Alkalien, Blei- und Zinnoxydsalze bringen in der wässerigen Lösung des Brasilins purpurviolette Niederschläge, und Alaun einen rothen Niederschlag hervor.

C a r o t i n.

Von *Wackenroder* dargestellt. (Magaz. für Pharm. XXXIII. 148.)

Vorkommen. In der Wurzel von Daucus Carota (rothe Möhren).

Darstellung. Die getrocknete und in kleine Stücke zerschnittene Wurzel wird mit Aether ausgezogen. Die rothgefärbte Lösung enthält neben dem Carotin noch ein fettes Oel, welche beide Stoffe beim Abdampfen zurückbleiben. Zur Entfernung des Fettes wird der Rückstand mit Ammoniak behandelt, welches mit demselben eine Seife bildet, und das Carotin ungelöst lässt. Es wird sodann wieder in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Aether beigemischt, und dann dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Eigenschaften. Das Carotin erscheint in kleinen rubinrothen Schuppen, welche sich unter dem Mikroskope als geschobene vierseitige Tafeln darstellen. Es ist geruch- und geschmacklos, und zeigt weder saure noch basische Reaction. In der Wärme erweicht es sich, jedoch ohne zu schmelzen. Es ist nicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, und von absolutem Weingeist und Aether wird es nur aufgelöst, wenn ihm zugleich etwas fettes oder flüchtiges Oel beigemischt ist. Mit fetten Oelen verbindet es sich leicht, und ertheilt denselben eine gelbe Farbe.

Für sich der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt, ist das Carotin ziemlich beständig; ist es aber mit Fetten vermischt, so verlieren dieselben nach und nach, und zwar in dem Verhältniss, als sie ranzig werden, ihre gelbe Farbe vollständig. Diese Zerstörung des Carotins wird durch das sehr schnell ranzig werdende Fett der Möhren ungemein leicht bewirkt.

C a r t h a m i n.

Safflorroth. Carthaminsäure.

Die Blumenblätter von Carthamus tinctorius (Safflor) enthalten einen rothen, in Wasser unlöslichen, und einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff. Der rothe Farbstoff ist Carthamin genannt worden.

Darstellung. Der Safflor wird mit Wasser, zu welchem nach *Döbereiner* etwas Essigsäure gesetzt wird, so lange ausgezogen, als dasselbe noch gefärbt wird. Die rückständigen Blumen werden sodann mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron extrahirt, welche den rothen Earbstoff mit gelber Farbe auflöst. Säuren, besonders Citronensäure, schlagen ihn mit schöner rother Farbe nieder.

Eigenschaften. Das Carthamin erscheint als ein dunkelrothes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. In Weingeist ist es in geringer Menge löslich; die Auflösung besitzt eine schöne rothe Farbe, welche beim jedesmaligen Erhitzen pomeranzengelb wird. Aether löst nur wenig mit rother Farbe auf. Es röthet feuchtes Lakmus. Bei der trocknen Destillation liefert es saures Wasser, brenzliches Oel, aber wenig Gas; im Rückstand bleibt Kohle.

Kaustische Alkalien lösen das Carthamin unter Zersetzung auf. Kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe; durch Säuren wird es in rothen Flocken gefällt. Es bildet mit den Alkalien, namentlich mit Natron, eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Verbindung.

C u r c u m i n.

In der Wurzel der Curcuma longa findet sich ein gelber Farbstoff vor, welcher erhalten wird, wenn die getrockneten Wurzeln mit kochendem Alkohol ausgezogen, der erhaltene Auszug zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Aether behandelt wird, der den reinen Farbstoff auflöst. Das Curcumin ist schwerer als Wasser; schmilzt bei $+ 40^{0}$. Wässerige Alkalien lösen es mit gelber Farbe; die meisten Säuren machen seine gelbe Farbe blässer; Boraxsäure bringt eine gelbrothe Färbung hervor. Das Curcumin ist als ein harziger Farbstoff zu betrachten. (*Vogel* in *Schweigger*'s Journ. XVIII. 116.)

E r y t h r i n.

Von *Heeren* dargestellt. (*Schweigger*'s Journ. LIX. 313.)

Vorkommen. In mehreren Flechten, besonders in Parmelia rocella (Lichen rocella L.), Parmelia tartarea (Lichen tartareus L.)

befindet sich ein farbloser, krystallisationsfähiger Körper, welcher unter gewissen Umständen in eine rothe Substanz sich verwandelt, und Erythrin genannt worden ist.

Darstellung. Das Erythrin lässt sich nach *Heeren* aus Parmelia rocella sowohl durch Behandlung mit Weingeist als mit Ammoniak gewinnen. Da jedoch der Weingeist die Fähigkeit hat, das Erythrin beim Kochen zu zersetzen, so ist die Anwendung des Ammoniaks vortheilhafter. Die Flechte wird mit wenig sehr kaltem Ammoniak übergossen, einige Zeit damit geknetet, dann die Masse mit kaltem Wasser verdünnt, die trübe Lösung mit einer Lösung von Chlorcalcium, zu der ein wenig Ammoniak gesetzt worden ist, vermischt, wodurch die Rocellsäure (S. 291) in Verbindung mit Kalk gefällt wird. Hierauf wird filtrirt, und die klare, röthlich gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach übersättigt, wodurch das Erythrin gallertartig ausgeschieden wird. Um dasselbe wieder zu lösen, wird die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich dann das Erythrin in Gestalt eines Pulvers ab. Dieses Pulver wird in warmem Weingeist gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle einige Stunden geschüttelt, hierauf warm filtrirt und mit dem anderthalbfachen Volumen Wasser vermischt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das reine Erythrin aus.

Bei Anwendung von Weingeist wird die Flechte mit warmem (*nicht heissem*) Weingeist extrahirt, die erhaltene Tinctur mit der doppelten Menge kaltem Wasser vermischt, das Ganze zum Sieden erhitzt und mit Kreide so lange versetzt, bis der vorher fein vertheilte Niederschlag in zusammenhängenden Flocken erscheint; dann wird schnell heiss filtrirt. Beim Erkalten schlägt sich das Erythrin nieder, welches durch Auflösen in Weingeist, Behandeln mit Kohle etc. gereinigt wird.

Eigenschaften. Das reine Erythrin erscheint als ein zartes, weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet kleine, prismatische Krystalle darstellt; es ist geruch- und geschmacklos, an der Luft unveränderlich, röthet schwach Lakmus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; von siedendem erfordert es 170 Thl.; es ist leicht löslich in Weingeist und unlöslich in Aether und Terpentinöl.

Zersetzungen. 1) Wird die Auflösung des Erythrins in Weingeist einige Zeit gekocht, so verwandelt sich das Erythrin in einen weissen Körper, welcher in grossen Krystallen krystallisirt und Pseudoerythrin genannt worden ist.

2) Das Erythrin ist leicht schmelzbar, und verflüchtigt sich zum Theil in verschlossenen Gefässen als farblose Oeltropfen, die beim wiederholten Zurückfliessen braun werden, und sich verkohlen ohne

Bildung ammoniakalischer Produkte. Es brennt mit lebhafter russender Flamme.

3) Salpetersäure löst das Erythrin unter Entwicklung von salpetriger Säure zu einer gelben Flüssigkeit auf.

4) Die Einwirkung des Chlors und Broms ist nicht bekannt.

5) Schwefelsäure löst es ohne Verkohlung auf, und Wasser scheidet es wieder unverändert aus.

6) Chlorwasserstoffsäure wirkt kaum auf das Erythrin ein; aber in heisser Essigsäure ist es ziemlich leicht löslich.

7) In ätzenden und kohlensauren Alkalien ist es ziemlich leicht löslich; die Lösung ist farblos, und Säuren schlagen aus derselben unverändertes Erythrin nieder. Die Auflösung des Erythrins in Ammoniak hinterlässt, wenn sie bei abgehaltener Luft abgedampft wird, unverändertes Erythrin. Wird aber die alkalische Lösung einige Zeit bei Abschluss der Luft gekocht, so verwandelt sich das Erythrin in eine bräunliche, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse von schwach zusammenziehendem und etwas bitterm Geschmack. — Erythrinbitter.

8) Die merkwürdigste Veränderung erleidet das Erythrin, wenn es der gemeinschaftlichen Einwirkung von Luft oder Sauerstoff und schwachem wässerigem Ammoniak ausgesetzt wird. Die Flüssigkeit wird, besonders beim Erwärmen, bräunlich, dann mehr roth, später blutroth und zuletzt dunkel weinroth. — Erythrinbitter verhält sich ebenso. Die Lösung enthält dann neben dem Erythrinroth noch einen gelben Farbstoff.

Pseudoerythrin.

$C_{20}\ H_{25}\ O_8$.

100 Theile C 61,53. H 6,27. O 32,20.

Von *Liebig* analysirt. (Pogg. Annal. XXI. 33.)

Bildung. S. Erythrin.

Darstellung. Das Pseudoerythrin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schneeweissen grossen Blättchen und in feinen langen Nadeln.

Eigenschaften. Das Pseudoerythrin ist in Wasser sehr schwer löslich; dagegen löst es sich leicht in Weingeist, und um so leichter, je wasserfreier er ist, und in Alkalien. Es schmilzt für sich bei 120° und im Wasser schon bei 100°. Gegen Säuren verhält es sich wie reines Erythrin, und ist auch wie dieses in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich.

Das Pseudoerythrin wird durch Digestion mit Alkalien nicht in Erythrinbitter übergeführt, wodurch es sich wesentlich von Erythrin unterscheidet. Es lässt sich daher auch durch Digestion mit

wässerigem Ammoniak vom Erythrin, welches in Erythrinbitter verwandelt wird, befreien. Wird nämlich die ammoniakalische Flüssigkeit mit einer Säure übersättigt, so fällt Pseudoerythrin zu Boden, während das Erythrinbitter aufgelöst bleibt.

Durch die vereinigte Wirkung von Sauerstoff und Ammoniak erleidet das Pseudoerythrin dieselbe Veränderung wie das Erythrin, nur langsamer.

Erythrinroth.

Flechtenroth.

Vorkommen. In der Orseille und im Persio.

Bildung. S. Erythrin.

Darstellung. Aus dem Erythrin wird das reine Erythrinroth auf folgende Weise gewonnen. 1 Thl. Erythrin und 20 Thl. Wasser, zu dem etwas Ammoniak gesetzt worden ist, werden an einem warmen Orte mehrere Tage stehen gelassen. Schon nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, und nach einigen Stunden nimmt sie, wenn sie öfters umgeschüttelt worden ist, eine blutrothe und später weinrothe Farbe an. Die Auflösung enthält nun, wie bereits beim Erythrin angegeben wurde, ausser Erythrinroth eine bräunlich gelbe, in Ammoniak unlösliche Substanz, so wie einen von Erythrinroth verschiedenen weinrothen Farbstoff. — Weinrothes Pigment. — Zu der klaren rothgefärbten Auflösung wird nun ein in Wasser lösliches Salz gefügt (Kochsalz, Salmiak, kohlensaures Ammoniak), wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher aus Erythrinroth und aus dem bräunlich gelben Körper besteht. Dieses Gemenge wird in Weingeist gelöst, und die alkoholische Lösung zur Trockne abgedampft. Der trockne Rückstand wird mit Ammoniak, welcher das Erythrinroth mit violetter Farbe auflöst, und die bräunlich gelbe Substanz zurücklässt, übergossen. Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung wird das reine Erythrinroth gewonnen. Dasselbe kann auch von der gelben Substanz durch Erhitzen befreit werden, wodurch dieselbe zerstört wird, so dass dann Ammoniak nur Erythrinroth auflöst.

Eigenschaften. Das Erythrinroth besitzt eine dunkelrothe, ins Violette sich ziehende Farbe; in Wasser ist es schwer und in Aether unlöslich; in Weingeist aber löst es sich mit brauner, carmoisinrother Farbe. Alkalien, sowohl reine als kohlensaure, lösen das Erythrinroth mit schöner violetter Farbe auf; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren carminroth niedergeschlagen. Säuren färben die weingeistige Lösung heller, bringen aber keinen Niederschlag hervor.

Zersetzungen. Wird Erythrinroth im feuchten Zustand bei Anwesenheit von Ammoniak der Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich in Lakmus?

Weinrothes Pigment.

Dieses bleibt, wie im Vorhergehenden gezeigt worden ist, in der Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch ein Salz das Flechtenroth und der gelbe Farbstoff abgeschieden worden sind. Die von dem Niederschlag abfiltrirte, vollkommen klare Flüssigkeit liefert beim Abdampfen den weinrothen Farbstoff. Dieser unterscheidet sich von dem Flechtenroth besonders dadurch, dass er durch Alkalien nicht violet gefärbt wird. Wird dieser rothe Farbstoff bis zum Punkte der Zersetzung erhitzt, so entwickelt sich ein eigenthümlich riechender, Stickstoff-freier Dampf, während derselbe sich ohne Gasentwicklung und ohne Absorption von Sauerstoff in Erythrinroth verwandelt.

Orseille, Persio, Cudbear.

Unter Orseille, Persio und Cudbear werden teigartige Massen verstanden, welche im Handel vorkommen und sehr viel Erythrinroth enthalten. Die Orseille wird erhalten, indem Parmelia rocella in ein feines Pulver verwandelt, und das Pulver mit Urin zu einem Teige angerührt der Fäulniss überlassen wird. Das bei der Fäulniss sich entwickelnde Ammoniak löst das Erythrinroth auf; damit die Fäulniss nicht zu weit geht, wird ein Alkali zugefügt, und durch Wein der Masse die gehörige Consistenz gegeben. Sowohl Orseille als Persio enthalten kein weinrothes Pigment; dieses scheint sich demnach gleichfalls in Erythrinroth umzuwandeln.

Lakmus.

Lacca coerulea. Lacca musica.

Lakmus scheint, wie bereits angegeben wurde, aus dem Erythrinroth durch weitere Einwirkung des faulenden Urins auf ähnliche Weise zu entstehen, wie das Erythrinroth aus dem Erythrin.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Lakmus wird gewonnen, indem die gestossenen Flechten mit gleichviel Pottasche gemengt und mit Urin zu einem Teige angerührt werden. Die Masse wird 40—48 Tage sich selbst überlassen, und von Zeit zu Zeit von Neuem Urin zugefügt. Ist die Fäulniss eingetreten und hat die Masse eine rothe Farbe angenommen, so wird sie abermals mit Urin gemengt; hat sie hierauf eine blaue Farbe angenommen, so wird sie mit Kreide und Urin durchknetet, in kleine längliche Würfel zerschnitten, und an einem luftigen Orte getrocknet.

Eigenschaften. Das Lakmusblau ist sowohl in Wasser als

Weingeist leicht löslich. Wird daher das im Handel vorkommende Lakmus mit Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt worden ist, übergossen, so entsteht eine blaue Lösung, welche gewöhnlich Lakmustinctur genannt wird. Diese Tinctur wird durch Säuren sogleich roth gefärbt; wird sie im rothen Zustande mit Alkalien in Berührung gebracht, so tritt die blaue Färbung wieder ein. Aus diesem Grunde dient die mit ein wenig Essigsäure roth gefärbte Tinctur als Reagens auf Alkalien, während die blaue Tinctur ein Reagens auf Säuren ist.

Wird das Lakmusblau mit etwas schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak versetzt, so wird es in wenigen Minuten gebleicht; wird es aber dann mit der Luft in Berührung gelassen, so nimmt es die frühere blaue Farbe wieder an. Diese Erscheinung beruht auf einer Desoxydation, und nicht auf einer Verbindung mit Schwefelwasserstoff; denn Alkalien mit dem entfärbten Lakmus bei abgehaltener Luft in Berührung gebracht, bringen die blaue Färbung nicht hervor.

Das Lakmus unterscheidet sich vom Erythrinroth besonders durch seine Löslichkeit in Wasser, sowohl in seinem rothen als blauen Zustande. Auch wird Erythrinroth durch einen Ueberschuss von Alkali nicht in Blau übergeführt, was aber, wie angegeben wurde, sogleich bei dem gerötheten Lakmus eintritt.

Ueber die Zersetzungen des Erythrins.

Worin die Veränderungen bestehen, welche das Erythrin bei seiner Umwandlung in Erythrinroth und in Lakmus erleidet, lässt sich, so lange keine Elementaranalyse von den verschiedenen Stoffen bekannt ist, nicht bestimmen. Beim Orcin sind ganz ähnliche Erscheinungen bekannt, und es hat sich aus der Analyse herausgestellt, dass bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Orcin sowohl Sauerstoff als Ammoniak absorbirt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Bildung des Erythrinroths ein Gleiches statt findet. Eigenthümlich ist jedoch, dass das weinrothe Pigment bei höherer Temperatur und bei seiner Umwandlung in Flechtenroth keine ammoniakalischen Dämpfe ausstösst. So schön auch die Resultate sind, welche sich aus *Heeren*'s Untersuchung herausgestellt haben, so lassen sie dennoch über den eigentlichen Hergang der Sache den Leser in völligem Dunkel. (S. Orcin.)

Aus Parmelia tartarea soll sich nach *Heeren* (l. c.) ein dem Erythrin ähnlicher, aber nicht analoger Stoff darstellen lassen.

Hieher gehören auch die Erscheinungen, welche das Picrolichenin, welches aus Variolaria amara gewonnen wird, darbietet, wenn es mit Ammoniak in Berührung gelassen wird. (S. 536.)

Evonymin.

Von *Riederer* dargestellt. (Buchner's Repert. XLIV. 1.)

Vorkommen. In dem fetten Oele der Beeren von Evonymus europaeus (Spindelbaum).

Darstellung. Das durch Auspressen der Saamen gewonnene Oel wird in Aether oder Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit etwas reiner Magnesia zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, und der Auszug abgedampft. Der Rückstand wird in Aether gelöst, und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Eigenschaften. Das Evonymin krystallisirt in gelben, kleinen, warzenförmigen Krystallen, und besitzt einen durchdringend bittern Geschmack. Es gleicht in seinen übrigen Verhältnissen einem Harze.

Gentianin.

Von *Henry* und *Caventou* zuerst dargestellt. (Journ. de Pharm. 1821. p. 178.) Sie hielten das Gentianin für das bittere Princip der Wurzel von Gentiana lutea. *H. Trommsdorff* zeigte später (Annal. der Pharm. XXI. 134), dass das Gentianin im reinen Zustande geschmacklos ist, und dass der bittere Geschmack einem Harze zuzuschreiben sei.

Vorkommen. In der Wurzel von Gentiana lutea, und wahrscheinlich auch in andern Gentianeen.

Darstellung. Die gestossenen Wurzeln werden mit Aether vollständig erschöpft. Die ätherische Tinctur wird abdestillirt, und der Rückstand mit 80prozentigem Weingeist behandelt. Von der klaren weingeistigen Flüssigkeit wird der Weingeist durch Destillation getrennt. Aus dem Rückstande scheidet sich das unreine Gentianin aus. Dasselbe wird abwechselnd mit kleinen Quantitäten kalten Aethers und Weingeists so lange gewaschen, als diese noch einen bittern Geschmack annehmen. Hierauf wird der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, und durch Verdunsten der Lösung das reine Gentianin gewonnen. 20 Pfund Wurzeln lieferten nach *Trommsdorff* nur 2 Drachmen Gentianin.

Eigenschaften. Das Gentianin erscheint in gelben Nadeln, besonders wenn es sublimirt wird. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, und löst sich auch nur in geringer Menge in kochendem Wasser; in Alkohol und Aether ist es löslicher. Die Auflösungen besitzen nicht den geringsten bittern Geschmack. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen vollständig sublimiren. Die Auflösungen des Gentianins werden weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd verändert, und ebenso in-

different verhalten sich die meisten Reagentien; nur anderthalb Chloreisen und Kupferoxydsalze bewirken in der weingeistigen Lösung auffallende Reactionen. Den Säuren widersteht das Gentianin sehr hartnäckig; nur die stärksten Mineralsäuren zersetzen es; die schwächern hingegen befördern die Auflöslichkeit des Gentianins in Wasser. Obgleich das Gentianin auf Lakmus keine saure Reaction zeigt, so verbindet es sich doch mit den Alkalien zu gelben Verbindungen, welche krystallisiren, aber alkalisch reagiren. Aus kohlensauren Alkalien treibt es sogar die Kohlensäure aus.

Guajacin.

In der Rinde und dem Holze des Quajakbaums (Quajacum officinale) ist nach *Trommsdorff* (dessen Neues Journal XXI. 1. 10.) eine dunkelgelbe, feste, geruchlose, sehr kratzend schmeckende, luftbeständige, indifferente Substanz enthalten, welche er Guajacin genannt hat. Es ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, und die wässerige Lösung zeigt auf die meisten Metallsalze keine Reaction.

Nach *Landerer* (*Buchner*'s Repert. LII. 94.) setzen sich aus der Tinctura Guajaci nadelförmige Krystalle ab, welche geruchlos sind, aber einen bitterlich scharfen, brennenden, aromatischen Geschmack besitzen. Die Krystalle röthen Lakmus, schmelzen und lassen sich vollständig verflüchtigen. Sie sind in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Weingeist und Aether, lösen sich aber in heissem Weingeist und Aether, und scheiden sich beim Erkalten in weissen, sternförmigen Krystallen ab. Die Krystalle werden durch wässeriges Chlor beim Erhitzen in eine gelbliche, salbenartige Masse verwandelt. Concentrirte Salpetersäure färbt sie lebhaft grasgrün; desgleichen Schwefelsäure etc.

Hämatin.

Blauholzroth. Hämatoxylin.

Von *Chevreul* zuerst dargestellt. (Annal. de chim. et de phys. LXXX. 53.) *Teschemacher* (Pogg. Annal. XII. 526).

Krapp.

Unter Krapp wird die getrocknete Wurzel von Rubia tinctorum (Färberröthe) verstanden. Dieselbe enthält verschiedene Farbstoffe, und war der Gegenstand vieler Untersuchungen. Von den Chemikern, welche die gründlichsten Untersuchungen lieferten, verdienen vorzüglich genannt zu werden: *Kuhlmann* (*Dingler*'s polytechnisches Journal XIII. 224. XXVII. 205.), *Robiquet* und *Colin* (ibid. XXIV. 350. XXVII. 200.), *Gaultier de Claubry* und *Persoz*

(ibid. XLIII. 381.); und in neuester Zeit *Runge* (Verhandlung. des Vereins für Gewerbfl. in Preussen 1835. Hft. II.) Die Resultate dieser Chemiker stimmen nicht ganz mit einander überein, welches nach *Berzelius* (dessen Lehrbuch VII. 125—130.) daher rührt, dass in der Färberröthe verschiedene Farbstoffe vorhanden sind, welche von den verschiedenen Chemikern zum Theil nur unvollständig geschieden wurden, dieselben daher gewöhnlich mit gemengten Stoffen ihre Untersuchung angestellt haben.

Runge's Versuche wurden von *Berzelius* im Allgemeinen bestätigt. Nach denselben finden sich in der Wurzel 5 verschiedene Farbstoffe und 2 farblose Säuren, nämlich: Krapppurpur, Krapproth, Krapporange, Krappgelb, Krappsäure und Rubiaceensäure.

Krapppurpur.

Darstellung. Die Krappwurzel wird bei 15—20° mit Wasser ausgelaugt, und der Rückstand mit einer starken Auflösung von Alaun mehrmals ausgekocht, und jedesmal heiss filtrirt. Beim Erkalten fällt eine rothbraune Substanz nieder, die abgeschieden wird und grösstentheils aus Krapproth besteht. Die klare rothe Alaunlösung wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch der Krapppurpur gefällt wird. Der Niederschlag, welcher sich erst nach einigen Tagen vollständig abscheidet, wird zur Entfernung der Thonerde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und dann mit Weingeist ausgezogen. Der Weingeist wird abdestillirt, und aus dem Rückstande durch freiwilliges Verdunsten der Krapppurpur als ein krystallinisches Pulver gewonnen. Dasselbe wird durch abermaliges Auflösen in kochendem Weingeist bis zur Sättigung und Erkaltenlassen im reinen Zustande erhalten.

Eigenschaften. Der Krapppurpur erscheint als ein schönes, pomeranzenrothes, lockeres, krystallinisches Pulver. Er ist schwierig in kaltem, und leichter in kochendem Wasser löslich. Die Auflösung besitzt eine dunkle Rosafarbe. Die Auflösung in Alkohol und Aether besitzt eine hochrothe Farbe. Säuren färben den Krapppurpur gelb; verdünnte Säuren lösen ihn beim Kochen auf; beim Erkalten scheidet er sich wieder in orangegefärbten Flocken ab. Alkalien lösen den Krapppurpur mit hochrother Farbe auf. Wird eine Auflösung von Krapppurpur mit Kreide gekocht, so wird er durch dieselbe vollständig der Lösung entzogen.

Der Krapppurpur schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelbraunen, zähen Flüssigkeit, und sublimirt bei stärkerm Erhitzen in rothen Dämpfen, welche sich theils zu einer zähen Masse verdichten, theils in Gestalt eines rothen Pulvers anlegen. Ein grosser Theil wird jedoch zersetzt.

Krapproth.

Darstellung. Der Niederschlag, welcher sich aus der kochenden Alaunauflösung (s. Krapppurpur) abgesetzt hat, und ein Gemenge von Krapppurpur, Krapproth und Alaunerde ist, wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, und dann in Weingeist gelöst. Zu der weingeistigen Lösung wird eine concentrirte Auflösung von Alaun gesetzt, und dann bis zum Kochen erhitzt. Der Krapppurpur bleibt aufgelöst, während das Krapproth abgeschieden wird. Diese Operation wird so oft wiederholt, als die Alaunlösung noch gefärbt erscheint. Hierauf wird das Krapproth in Aether gelöst, und durch Verdunstung der ätherischen Lösung das reine Krapproth gewonnen.

Eigenschaften. Das Krapproth erscheint als ein braungelbes, krystallinisches Pulver. Es sublimirt beim Erhitzen in Dämpfen, welche sich zu glänzenden, orangegefärbten Nadeln verdichten. Es löst sich in kochendem Wasser mit dunkelgelber Farbe, und fällt beim Erkalten grösstentheils in orangegelben Flocken nieder. In Alkohol und Aether ist es mit rothgelber Farbe löslich. Säuren färben es gelb. Ammoniak löst es mit purpurrother und reines Kali mit veilchenblauer Farbe auf. Wird es mit etwas Kreide und Wasser gekocht, so entsteht eine dunkelpurpurrothe Auflösung. Kalkhydrat giebt eine veilchenblaue Lösung.

Krapporange.

Darstellung. Die Wurzeln werden mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann einigemal mit 8 Thl. Wasser 16 Stunden lang bei 15° macerirt. Die erhaltenen Infusa werden durch Mousselin filtrirt. Aus der durchgegangenen Flüssigkeit scheidet sich das Krapporange in kleinen Krystallen ab. Dieselben werden gesammelt, getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Krapporange ab, welches so lange mit kaltem Weingeist abgewaschen wird, als dieser durch Schwefelsäure noch roth gefärbt wird.

Eigenschaften. Das Krapporange stellt ein gelbes Pulver dar; es schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt in gelben Dämpfen mit Hinterlassung von etwas Kohle. Aus der kochenden, wässerigen, gelbgefärbten Auflösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil in gelben Flocken aus. Auch aus der hochgelben, kochenden weingeistigen Auflösung wird beim Erkalten ein Theil ausgeschieden, wodurch es sich besonders vom Krapproth unterscheidet. Am leichtesten ist es in Aether löslich. Von kaustischem Kali wird es mit dunkler Rosafarbe, und von Ammoniak mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Es verbindet sich wie der Krapppurpur mit der Kreide.

Krappgelb.

Xanthin (Kuhlmann).

Darstellung. Das kalte Infusum der Krappwurzeln wird mit einem gleichen Volumen Kalkwasser vermischt. Der dunkelrothe Niederschlag, welcher ausser Krappgelb noch die übrigen Farbstoffe enthält, wird mit Essigsäure behandelt, wodurch Kalk und Krappgelb gelöst werden; die übrigen Farbstoffe, welche zwar grösstentheils zurückbleiben, werden durch wollenes, in Alaun gebeiztes Zeug ausgefällt. Hierauf wird die Auflösung verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von Bleizucker in Weingeist versetzt, der gebildete scharlachrothe Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunstung der wässerigen Lösung wird das reine Krappgelb gewonnen. Es ist eine in Wasser lösliche, gelbe, extraktähnliche Masse.

Krappbraun. Eine schwarze trockne Masse, die weder in Wasser noch Alkohol löslich ist.

Krappsäure ist eine farblose, nicht näher beschriebene Säure.

Rubiaceensäure ist farblos und wird durch Erhitzen mit Salzsäure in eine Substanz verwandelt, welche sich in der Salzsäure mit blauer Farbe löst. (*Berzelius* Jahresbericht XVI. 263 — 268.)

Von diesen verschiedenen Stoffen ist das Krapproth in technischer Beziehung der wichtigste, weil er die rothe Farbe in der Türkischrothfarbe bedingt.

Nach den Untersuchungen von *Robiquet* und *Colin* enthält der Krapp 2 rothe Farbstoffe: das *Alizarin* und *Purpurin.*

Alizarin.

$C_{37}\ H_{24}\ O_{10}$.

100 Theile C 71,069. H 3,764. O 25,140.

Das Alizarin ist nach *Runge* ziemlich reines Krapproth. Es wurde von *Robiquet* analysirt. (Journ. de Pharm. XXI. 387.)

Darstellung. Robiquet und *Colin* haben verschiedene Methoden zur Darstellung des Alizarins gegeben. Krapp wird mit kaltem Wasser 10 Minuten lang eingeweicht, und dann schnell durch Leinwand gepresst. Die durchgelaufene braunrothe Flüssigkeit gerinnt zu einer zitternden Masse. Dieselbe wird durch gelindes Drücken zwischen Leinentuch ausgepresst. Der Rückstand wird entweder der Sublimation unterworfen, oder mit kochendem Weingeist behandelt, welcher das Alizarin auflöst. Die weingeistige Flüssigkeit wird bis auf $^1/_5$tel abdestillirt, der Rückstand mit einer grossen Menge stark verdünnter Schwefelsäure übergossen, und der dadurch

entstehende Niederschlag so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses keine Schwefelsäure mehr aufnimmt. Er wird hierauf getrocknet und in einer Glasröhre bei mässiger, aber lang anhaltender Hitze sublimirt.

Da das Alizarin durch Schwefelsäure nach *Robiquet* nicht zersetzt wird, so haben *Robiquet* und *Colin* auch folgende Vorschrift gegeben. 1 Thl. Krapp wird mit $^2/_3$tel Thl. concentrirter Schwefelsäure vermischt und mehrere Tage stehen gelassen. Die gebildete kohlige Masse (Krappkohle) wird mit Wasser vollständig ausgelaugt und dann das Alizarin durch Weingeist ausgezogen (s. oben).

Nach *Kuhlmann* wird der Krapp mit sehr vielem kaltem Wasser ausgezogen, und dann der Rückstand so lange mit Weingeist digerirt, als dieser etwas auflöst. Der Weingeist wird abdestillirt, und durch Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure etc. das Krapproth gewonnen, welches aber jedenfalls ein Gemisch von Krapproth, Krapppurpur und Krapporange ist.

Eigenschaften. Das durch Sublimation gewonnene Alizarin bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, welche je nach der Temperatur, bei welcher die Sublimation statt gefunden, eine rothe Farbe zeigen. Das Alizarin ist in kaltem Wasser wenig löslich; leichter löst es sich in kochendem und in Weingeist und Aether. Die alkoholische Lösung röthet Lakmus. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Säuren niedergeschlagen. Alkalien lösen es mit schöner violetrother Farbe.

Purpurin.

Das Purpurin von *Robiquet* und *Colin* ist nichts anderes als der Krapppurpur von *Runge.* Sie erhalten das Purpurin auf folgende Weise. Die mit kaltem Wasser 10 Minuten lang behandelten und dann ausgepressten Krappwurzeln werden getrocknet und mit Aether digerirt, welcher das Purpurin auflöst, und durch Verdunsten des Aethers gewonnen wird. Durch Sublimation wird das Purpurin in Krystallen erhalten. Seine Auflösung in Alkohol und Aether ist dunkelroth; in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit rother Farbe. Das Purpurin löst sich ferner in Alaunlösung — Eigenschaften, die dem Krapppurpur eigenthümlich sind.

Luteolin.

Waugelb.

Von *Chevreul* dargestellt. (Journ. de chim. med. VI. 157.).

Vorkommen. Das Luteolin ist der gelbe Farbstoff von Reseda luteola.

Eigenschaften. Das reine Luteolin ist sublimirbar und krystallisirt dabei in Nadeln, welche durchsichtig blassgelb und sammetartig dunkelgelb aussehen. Es ist in Wasser löslich. Die wässerige Lösung ist nur schwach gelb gefärbt; werden in dieselbe Seide oder Wolle gebracht, welche in Alaun gebeizt sind, so nehmen sie eine schöne, dauerhaft gelbe Farbe an. Das Luteolin löst sich mit gelber Farbe in Weingeist und Aether, verbindet sich mit Säuren und giebt mit Kali eine goldgelbe Verbindung, welche durch Zutritt von Luft nach einiger Zeit verändert wird. Ammoniak und Kalkwasser verhalten sich analog. Essigsaures Bleïoxyd, Alaun, essigsaures Kupferoxyd erzeugen einen gelben, schwefelsaures Eisenoxyd einen braunen, ins Grüne übergehenden Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst das Luteolin mit gelbrother und Salpetersäure mit Orange-Farbe auf.

Serratula tinctoria (Scharte) und Genista tinctoria (Färbeginster) enthalten ähnliche Farbstoffe wie Reseda luteola.

M o r i n.

Von *Chevreul* dargestellt. (Journ. de chim. medic. VI. 157.)

Vorkommen. Im Holze von Morus tinctorius (Broussonettia tinctoria, Gelbholz.)

Darstellung. Das Morin scheidet sich aus einer concentrirten Gelbholzinfusion beim Erkalten aus. Dasselbe wird in Aether gelöst, und durch freiwillige Verdunstung des Aethers in Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Gelbe Krystalle, welche sich in Wasser und noch leichter in Weingeist und Aether auflösen. Die wässerige Auflösung reagirt sauer; sie wird durch Hausenblasenlösung getrübt, und giebt mit Kali, Kalk und Ammoniak eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, ohne gefällt zu werden. Alaun giebt in der wässerigen Lösung einen grünlichgelben, und schwefelsaures Eisenoxyd einen grünen Niederschlag; essigsaures Kupferoxyd wird nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure macht die Farbe heller, concentrirte Salpetersäure röthlich, und bewirkt eine Trübung der Lösung. Durch Einwirkung von Sauerstoffgas wird das in Wasser gelöste Morin roth. Bei der trocknen Destillation wird eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Erkalten krystallinisch gesteht. Die Auflösung dieser Krystalle färbt schwefelsaures Eisenoxyd sogleich graugrün.

Weisses Morin. Im Gelbholz findet sich öfters ein fleischfarbiges Pulver, aus welchem Aether einen Stoff auszieht, welcher beim

Verdunsten in weissen Krystallen zurückbleibt. Diese Krystalle wurden von *Chevreul* weisses Morin genannt. Es unterscheidet sich das weisse Morin von dem gelben dadurch, dass ersteres durch schwefelsaures Eisenoxyd grauroth gefärbt wird.

Orcin.

Wasserfrei in Verbindung mit Bleioxyd $C_{18}\ H_{16}\ O_3$.
Das sublimirte $C_{18}\ H_{16}\ O_3 + 2\ aq. = C_{18}\ H_{20}\ O_5$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 160,34. $O = 100$. 2002,36.
Das krystallisirte $C_{18}\ H_{16}\ O_3 + 5\ aq. = C_{18}\ H_{26}\ O_8$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 187,34. $O = 100$. 2339,86.
100 Theile des sublimirten C 67,78. H 6,50. O 25,72.
100 » » krystallisirten C 58,35. H 6,98. O 34,67.

36	Maass	Kohlengas	15,1776
20	»	Wasserstoffgas . . .	1,3760
5	»	Sauerstoffgas	5,5130
= 4	»	subl. Orcingas	22,0666

$$= 1 \text{ » subl. Orcingas} = \frac{22,0666}{4} = 5,5166.$$

Von *Robiquet* dargestellt. (Journ. de Pharm. XXI. 387. Annal. der Pharm. XV. 289.) Nach seiner Analyse enthalten 100 Theile sublimirtes Orcin C 68,574 H 6,826 O 24,598. Nach den neuesten Untersuchungen von *Dumas* (Annal. der Pharm. XXVII. 140.) besteht das sublimirte Orcin aus C 68,7 H 6,2 O 25,1., das krystallisirte aus C 57,73 H 6,77 O 35,50.; und er berechnete hieraus die obenstehende Formel. In dem Bleisalze fand *Dumas* C 15,7 H 1,1 O 3,5 PO 79,7, was zu der Formel von 1 At. wasserfreiem Orcin $C_{18}\ H_{16}\ O_3 + 5$ At. Bleioxyd führte. Das krystallisirte Orcin wurde ferner von *Will* analysirt (l. c.) und C 58,45 H 6,755 O 34,791 gefunden; hieraus berechnete *Liebig* die Formel $C_{18}\ H_{24}\ O_8 =$ C 59,1 H 6,5 O 34,4. *Liebig* nimmt demzufolge im Bleisalze $C_{18}\ H_{14}\ O_3$, und im sublimirten $C_{18}\ H_{18}\ O_5$ an.

Vorkommen. Im Lichen dealbatus (Variolaria dealbata).

Darstellung. Die getrocknete und gepulverte Flechte wird mit kochendem Weingeist erschöpft. Aus den noch heiss filtrirten Lösungen setzen sich beim Erkalten krystallinische Flocken ab, welche von der weingeistigen Lösung getrennt werden. Diese wird zur Extraktdicke abgedampft, und das Extrakt so lange mit Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas auflöst. Die wässerige Lösung wird bis zur Syrupsdicke abgedampft und einige Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die braunen Nadeln, welche sich

während dieser Zeit abscheiden, sind unreines Orcin, und werden durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierhohle etc. gereinigt. Um das Orcin vollkommen farblos zu erhalten, wird es in Wasser gelöst und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag von Orcinbleioxyd wird ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit krystallisiren gelassen.

Eigenschaften. Das Orcin krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen; es besitzt einen süssen und eckelhaften Geschmack; es schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, und lässt sich vollständig überdestilliren. (S. oben.) Es ist sowohl in Wasser als Weingeist löslich.

Zersetzungen. Salpetersäure färbt im Anfang das Orcin blutroth; später tritt Entfärbung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure. Kleesäure wird nicht gebildet.

Wird das Orcin der gemeinschaftlichen Einwirkung von Luft, Ammoniak und Wasser ausgesetzt, so verwandelt es sich in Orcein (Flechtenroth von Lichen dealbatus). Nach einer Analyse von *Dumas* besteht das Orcein aus $N_2\ C_{16}\ H_{18}\ O_7$. Wird angenommen

	1 At. Orcin	$C_{18}\ H_{16}\ O_3$ absorbiren
	aus der Luft	O_4
+	1 At. Ammoniak . . .	$N_2\ H_6$
		$N_2\ C_{18}\ H_{22}\ O_7$

so könnten gebildet werden:

	1 At. Orcein	$N_2\ C_{16}\ H_{18}\ O_7$
+	1 » Kohlenwasserstoff .	$C_2\ H_4$
		$N_2\ C_{18}\ H_{22}\ O_7$.

Aus den Untersuchungen von *Robiquet* scheint aber mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass ausser Orcein keine weitern Stoffe gebildet werden. *Liebig* glaubt daher, dass die Formel des Orceins mit $N_2\ C_{18}\ H_{20}\ O_8$ ausgedrückt werden müsse; dann würde die Bildung des Orceins einfach in einer Absorption von Sauerstoff und Ammoniak bestehen.

	1 At. Orcin	$C_{18}\ H_{14}\ O_3$
	5 » Sauerstoff . . .	O_5
	1 » Ammoniak . . .	$N_2\ H_6$
=	1 » Orcein	$N_2\ C_{18}\ H_{20}\ O_8$.

Wird das Orcin mit den fixen Alkalien zusammengebracht, so wird es in einen nicht Stickstoff-haltigen, braunen, in Wasser löslichen Körper verwandelt.

Eine Lösung des Orcins giebt mit Bleioxyd eine chemische Verbindung, welche sowohl aus krystallisirtem als sublimirtem dargestellt werden kann. Die Lösung des Orcins wird entweder mit Bleiessig, oder mit salpetersaurem Bleioxyd und etwas Ammoniak vermischt. Der Niederschlag ist immer von gleicher Zusammensetzung. (S. oben.)

Orcein.

Nach *Dumas* $N_2\ C_{16}\ H_{18}\ O_7$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 177,08. $O = 100$. 2213,5.
100 Theile berechnet N 7,9. C 55,3. H 5,0. O 31,8.
100 Theile gefunden N 7,9. C 55,9. H 5,2. O 31,0.
Nach *Liebig* $N_2\ C_{18}\ H_{20}\ O_8$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 198,34. $O = 100$. 2477,67.
100 Theile berechnet N 7,1. C 55,5. H 5,0. O 32,4.

Von *Dumas* analysirt. (Annal. der Pharm. l. c.) Derselbe fand im Silbersalz des Orceins $N_2\ C_{16}\ H_{16}\ O_6 + 2\,AgO$. M. vgl. Orcin.

Bildung. S. Orcin.

Darstellung. Trocknes Orcin absorbirt Ammoniakgas ohne Färbung, und lässt dasselbe an der Wärme wieder fahren. Wird aber fein geriebenes Orcin neben eine Schale mit wässerigem Ammoniak gesetzt, und das Ganze mit einer Glocke bedeckt, so wird das Orcin dunkelbraun. Wird nun die Glocke weggenommen und das überschüssige Ammoniak verdunsten gelassen, so löst es sich in Wasser, zu dem einige Tropfen Ammoniak gesetzt worden sind, mit schöner röthlich violetter Farbe auf. Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Orcein. Dieses erscheint als ein dunkelbraunes Pulver. Bei der trocknen Destillation entwickelt das Orcein ammoniakalische Produkte. Es ist leicht in Kali löslich ohne Entwicklung von Ammoniak; beim Kochen jedoch wird Ammoniak frei. (Ueber die Bildung des Orceins vergleiche man Murexan im Anhang. Dass das Erythrinroth auf ähnliche Weise aus dem Erythrin entstehe, wie das Orcein aus Orcin, ist wohl sicher anzunehmen. S. 568.) Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung des Orceins; diese Entfärbung soll jedoch nicht auf einer Desoxydation beruhen, sondern auf der Verbindung beider Stoffe. Alkalien stellen die rothe Farbe wieder her.

Orellin.

Orleangelb.

Vorkommen. Unter den Saamenkapseln von Bixa Orellana findet sich ein harziger, klebriger, hochrother Farbstoff, welcher Orlean genannt wird.

Darstellung des Orleans. Die Frucht wird mit Keulen zerstampft, und die zerstampfte Masse in Kübeln mit Wasser eingeweicht. Nach einigen Wochen wird dieselbe mit Wasser durchknetet und ausgepresst, wobei der Farbstoff mit dem Wasser abläuft und sich langsam zu Boden setzt. Das Ausgepresste wird einer Gährung unterworfen, sodann wieder zerstossen, eingeweicht und auf die oben angegebene Weise weiter bearbeitet. Diese Operation wird so oft wiederholt, als das Wasser noch gefärbt wird. Sämmtlicher Farbstoff wird dann aufgerührt, durch ein Sieb geschlagen und dadurch von eingemengten Stoffen befreit. Hat sich der Farbstoff wieder abgesetzt, so wird er im Schatten getrocknet und in Kuchen geformt.

Darstellung des Orellins. Der Orlean wird mit Weingeist ausgezogen, und von der weingeistigen Lösung der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird mit Aether behandelt, welcher das Orellin löst, das durch Verdunstung des Aethers gewonnen wird. Das Orellin ist in Wasser wenig mit blassgelber Farbe löslich; in Alkohol löst es sich mit pomeranzengelber, und in Aether mit rother Farbe; auch von Terpentinöl und Fetten wird es aufgelöst. Es ist leicht in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich, und wird daraus durch Säuren in zarten Flocken gefällt.

Der Orlean enthält ausser dem Orellin nach *Chevreul* noch einen gelben Farbstoff, welcher durch Wasser aus dem Orlean ausgezogen werden kann. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Orlean schön indigoblau gefärbt; die Farbe ist aber nicht beständig. Salpetersäure färbt Orlean grün, dann gelb und Salzsäure blutroth; er ist in Kali- und Natronlauge löslich. Die alkalische Lösung des Orleans giebt mit Alaun einen dunkelziegelrothen, mit einfach Chlorzinn einen morgenrothen, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen braunen, mit essigsaurem Bleioxyd einen hellziegelrothen, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schmutzig gelblichbraunen Niederschlag.

P l u m b a g i n.

Von *Dulong d'Astafort* dargestellt. (Journ. de Pharm. XIV. 441.)

Vorkommen. In der Wurzel von Plumbago europaea, besonders in der Rinde derselben.

Darstellung. Die gepulverte Wurzel wird mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, und der Auszug verdunstet. Der Rückstand wird wiederholt mit kochendem Wasser behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Plumbagin in krystallinischen Flocken aus. Zur vollständigen Reinigung wird dasselbe noch 2 — 3 mal

in Aether oder in Aether-haltigem Weingeist gelöst, und aus diesen Lösungen durch Krystallisation gewonnen.

Eigenschaften. Aus dem Weingeist und Aether krystallisirt das Plumbagin in sehr kleinen Prismen; die Farbe der Krystalle ist gelb bis ins Orange. Sie sind leicht zerbrechlich. Das Plumbagin schmeckt brennend scharf, ähnlich der Wurzel. In kaltem Wasser löst sich das Plumbagin nur in sehr geringer Menge; die Lösung besitzt eine schöne gelbe Farbe. Heisses Wasser löst es weit leichter; die Lösung ist orangegelb, und beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Plumbagins in zarten Krystallen aus. Die Lösung zeigt weder saure noch alkalische Reaction. In Alkohol und Aether ist es sowohl in der Kälte als in der Wärme leicht löslich. Durch Wasser wird es aus der weingeistigen Lösung wieder niedergeschlagen.

In der Wärme schmilzt das Plumbagin und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt wird ein Theil zersetzt und hinterlässt eine glänzende Kohle; ein anderer Theil sublimirt unzersetzt in sehr kleinen Krystallen. Die Zersetzungsprodukte sind frei von Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure bräunt bei gewöhnlicher Temperatur das Plumbagin nicht, und löst es, wie es scheint, unverändert mit gelber Farbe auf. Wasser schlägt aus der Auflösung das Plumbagin nieder. Auch Salpetersäure scheint es ohne Zersetzung aufzulösen. Wenig verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nicht mehr zu lösen, wie reines Wasser.

In Alkalien ist das Plumbagin sehr leicht löslich. Ammoniak, Kali und Kalkwasser werden schön kirschroth gefärbt; durch Säuren wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Bleiessig bringt anfangs eine rothe Färbung, und gleich darauf einen rothen Niederschlag hervor. Die wässerige Lösung wird durch anderthalb Chloreisen mattroth und durch schwefelsaures Kupferoxyd braunroth gefärbt. Bleizucker, Brechweinstein, salpetersaures Quecksilberoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, Jodtinctur und Gerbstofflösung bewirken keine Veränderung in der Lösung des Plumbagins.

Die braune Substanz, welche der Aether aus der Wurzel neben dem Plumbagin auszieht, kommt in ihren Eigenschaften mit den Fetten überein.

Quercitrin.

Quercitronqelb.

Von *Chevreul* dargestellt.

Vorkommen. In der Rinde von Quercus infectoria.

Darstellung. Die Rinde wird ¼tel St. lang mit 10 Thl. Wasser ausgekocht. Das colirte Dekokt ist klar und setzt nach einigen Tagen das Quercitrin in Krystallen ab.

Eigenschaften. Das Quercitrin bildet kleine Schuppen, ähnlich dem Musivgold (doppelt Schwefelzinn); es besitzt eine gelbe Farbe. In Wasser ist es wenig löslich; die Lösung besitzt eine blassgelbe Farbe. In Weingeist und Aether ist es ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung wird an der Luft röthlich. Beim Erwärmen schmilzt das Quercitrin und entwickelt einen gelben Rauch, wobei eine theils farblose, theils braune Flüssigkeit überdestillirt, die bald wieder zu einer krystallinischen Masse von unverändertem (?) Quercitrin erstarrt.

Schwefelsäure löst das Quercitrin mit grünlich rothgelber Farbe. Die Lösung wird vom Wasser getrübt. Salpetersäure färbt es orangeroth.

Kalilauge und Ammoniak färben die Auflösung grünlich gelb; Alaunlösung bewirkt eine schön gelbe Färbung, ohne eine Fällung zu veranlassen. Essigsaures Bleioxyd, salzsaures Zinnoxydul, essigsaures Kupferoxyd schlagen gelbe Flocken nieder. Schwefelsaures Eisenoxydul bringt anfangs eine olivengrüne Färbung und später einen ähnlichen Niederschlag hervor. Leimlösung wird nicht gefällt.

Ausser dem gelben Farbstoff enthält die Quercitronrinde noch einen braunen (wahrscheinlich auch Gerbstoff), welcher durch Leimlösung gefällt wird.

Rhabarbarin.

Rhabarbarsäure. Rheïn.

Von *R. Brandes* (Annal. der Pharm. IX. 85.) und *L. Geiger* (ibid. 91.) rein dargestellt.

Vorkommen. In der Wurzel von Rheum palmatum, compactum, undulatum etc.

Darstellung. Brandes giebt folgende Vorschrift: Die gestossenen Wurzeln werden mit Aether ausgezogen, und der Aether grösstentheils abdestillirt. Der Rückstand wird einige Zeit stehen gelassen. Es scheiden sich kleine, braungelbe Krystallkörner ab, welche durch Pressen von der Mutterlauge befreit werden. Sie werden durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist und Krystallisation gereinigt. *Geiger*'s Methode ist sehr umständlich; sie beruht darauf, dass das Rhabarbarin von Salpetersäure nicht zerstört wird und in Aether löslich ist. Die Wurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, und von dem Auszug der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wird zur Zerstörung der meisten mit dem Rhabarbarin

verbundenen Stoffe mit Salpetersäure vermischt und mehrere Monate lang stehen gelassen. Zu der Masse wird so lange Wasser gesetzt, bis keine Trübung mehr entsteht; der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, und durch Auswaschen die Säure entfernt. Hierauf wird derselbe getrocknet und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit etwas frisch gefälltem Bleioxyd zur Entfernung der Gerbsäure geschüttelt, filtrirt und durch freiwillige Verdunstung das Rhabarbarin in Krystallen gewonnen. Wird der Rückstand von der ätherischen Lösung wieder mit Salpetersäure so lange behandelt, bis sie keine zersetzende Wirkung mehr zeigt, so lässt sich durch Aether eine neue Quantität Rhabarbarin gewinnen.

Eigenschaften. Das Rhabarbarin bildet kleine, körnige und warzenförmig zusammengehäufte Krystalle. Getrocknet erscheint es als ein körnigtes Pulver, welches eine intensiv gelbe Farbe besitzt. Zwischen diesen Krystallkörnern werden mittelst der Lupe kleine, farblose Krystalle bemerkt, welche sich jedoch vom Rhabarbarin nicht verschieden zeigen. Es ist im stark getrockneten Zustande geruchlos; durch Liegen an der Luft erhält es aber einen angenehmen aromatischen Geruch nach Rhabarbar. Anfangs besitzt es keinen Geschmack, aber nach einiger Zeit schmeckt es widerlich schwach bitter wie Rhabarbar, und färbt den Speichel stark gelb. In Wasser ist es schwer löslich; es löst sich in 380 Thl. Weingeist und 280 Thl. Aether. Die Lösungen schmecken nach *Geiger* bitter und röthen Lakmus. Es löst sich auch in Terpentinöl und in Mandelöl.

Schwefelsäure und Salpetersäure färben es dunkelroth und lösen es ohne Zersetzung auf; Wasser schlägt es aus den Lösungen wieder unverändert nieder. Salpetersäure kann über Rhabarbarin destillirt werden, ohne eine Zersetzung auszuüben.

In höherer Temperatur schmilzt es zu klarer Flüssigkeit; höher erhitzt sublimirt es zum Theil unverändert; ein anderer Theil wird zersetzt.

Alle alkalischen Flüssigkeiten lösen das Rhabarbarin mit schöner violetrother Farbe in grosser Menge auf; selbst organische Salzbasen färben dasselbe schön roth. Alaunlösung giebt mit dem Rhabarbarinkali einen schönen amarantrothen Niederschlag; Zinnlösung fällt violetrothe Flocken, welche durch Waschen mit Wasser ihre Farbe verlieren; Bleizuckerlösung giebt einen violetrothen Niederschlag, welcher durch Waschen nicht entfärbt wird. Kupferoxyd giebt eine blaue Verbindung. Säuren entfärben die Niederschläge, d. h. sie scheiden das Rhabarbarin wieder aus.

Rhaponticin.

Hornemann hat in der Wurzel von Rheum rhaponticum einen krystallinischen Stoff abgeschieden, den er Rhaponticin genannt hat. Er wird erhalten durch Vermischen des wässerigen Extrakts mit Wasser. Dabei schlägt sich ein gelbes Pulver nieder, welches mit kaltem Wasser und Weingeist ausgewaschen, und dann in kochendem wasserfreiem Weingeist gelöst wird. Beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten krystallisirt das Rhaponticin.

Eigenschaften. Das Rhaponticin ist gelb, schuppenförmig, glasglänzend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos; es löst sich wenig in Wasser und kaltem Weingeist; leicht in heissem Weingeist, Aether, Oelen und Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zerstört, und in der Wärme auch von Chlor. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser, salpetersaures Quecksilberoxydul, Chlorgold und Chlorplatin stark gefällt. Das Rhaponticin soll Stickstoff enthalten.

Rumicin.

In Rumix Patientia ist ein Stoff enthalten, welcher nach *Geiger*'s Versuchen (Annal. der Pharm. IX. 304—326.) fast ganz mit dem Rhabarbarin übereinkommt. Das Rumicin wird auf gleiche Weise gewonnen, wie das Rhabarbarin.

Saflorgelb.

Wird die wässerige Auflösung, welche bei der Darstellung des Carthamins (S. 565) durch Ausziehen des Saflors mit Wasser erhalten wurde, abgedampft, so bleibt eine harte, dunkelgelbe Masse, welche Lakmus röthet, sich in Wasser auflöst und leicht in Fäulniss übergeht. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Citronensäure bewirken in der wässerigen Auflösung braune und gelbe Niederschläge, welche in Alkali löslich sind. Bleizucker giebt in der Auflösung einen pomeranzengelben, Chlorzinn einen gelben, und Kupfervitriol einen olivengrünen Niederschlag.

Safrangelb.

Polychroit.

Der gelbe Farbstoff des Safrans (Crocus sativus) ist im reinen Zustande noch nicht dargestellt worden. Derselbe wird erhalten durch Ausziehen des Safrans mit Wasser. Der wässerige Auszug wird zur Extraktdicke verdunstet. Das Extrakt wird hierauf mit Weingeist ausgezogen. Was nach der Verdunstung der weingeistigen Flüssigkeit zurückbleibt, ist das Safrangelb. Dasselbe enthält nach *Henry* noch Oel, von welchem es durch Waschen mit Aether befreit werden kann.

Eigenschaften. Das Safrangelb erscheint als eine dunkelrothgelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse, von scharfem Honiggeruch und bitterm Safrangeschmack. Vom Oele befreit ist es in Masse scharlachroth, geruchlos, schmeckt wenig bitter und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether mit gelber Farbe auf. Bei der trocknen Destillation soll es Stickstoff-haltige Produkte liefern.

Santalin.

Sandelroth.

$C_{16}\ H_{16}\ O_3$.

100 Theile C 75,36. H 6,15. O 18,48.

Das Santalin wurde von *Pelletier* analysirt. (Pogg. Annal. XXIX. 103.)

Vorkommen. Im Holze von Pterocarpus santalinus (Sandelholz).

Darstellung. Das Santalin kann sowohl durch Weingeist als durch verdünntes Ammoniak dem Sandelholz entzogen werden. Im erstern Falle wird das Holz mit Weingeist infundirt und das Infusum abgedampft; im letztern wird aus der ammoniakalischen Lösung das Santalin durch eine Säure niedergeschlagen.

Eigenschaften. Das Santalin besitzt eine dunkelrothe Farbe; es ist geschmack- und geruchlos, und verhält sich in chemischer Beziehung ganz wie ein Harz. Es ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelroth; durch Verdünnen wird sie gelb. Die Auflösung in Aether besitzt im verdünnten Zustand eine gelbe Farbe. Wird die Lösung im luftleeren Raume abgedampft, so bleibt das Santalin mit gelber Farbe zurück; bei Zutritt der Luft wird es roth. Das Santalin wird von der Essigsäure leicht aufgelöst.

Die weingeistige Auflösung giebt mit Zinnlösung einen schön purpurfarbigen, mit Bleisalzen einen schön violetten, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen dunkelvioletten, mit Sublimat einen scharlachrothen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag. Aus all' diesen Niederschlägen zieht kochender Weingeist einen Theil Farbstoff aus.

Der Farbstoff des *Calliaturholzes*, dessen Abstammung unbekannt ist, verhält sich wie das Santalin; nur hat der erstere eine lebhaftere rothe Farbe.

Ausser den abgehandelten gefärbten organischen Verbindungen verdienen noch folgende einer kurzen Erwähnung.

Arecaroth. Findet sich in den Früchten von Areca Catechu. Es ist braunroth, geruch- und geschmacklos, nicht löslich in kaltem Wasser und Aether; löst sich aber in kochendem Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Salpetersäure verwandelt es in Kleesäure. (*Morin* Journ. de Pharm. VIII. 452.)

Aurin. In dem bois de sable findet sich nach *Chevreul* ein goldfarbiger und ein rother Farbstoff, welche beide krystallisiren.

Chicaroth. Ein Farbstoff, welcher von Bignonica Chica H. gewonnen wird. Die Blätter werden mit Wasser ausgekocht. Nach einigen Tagen fällt der Farbstoff in Gestalt eines Pulvers zu Boden, welches feucht in Kuchen geformt, in den Handel gebracht wird, — Zinnoberroth, ohne Geschmack, und nimmt beim Reiben Metallglanz an. In der Hitze zersetzbar, ohne Bildung Stickstoff-haltiger Produkte. In Wasser unlöslich; in Alkohol mit rother Farbe löslich. Chicaroth löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien. Salpetersäure und Chlor zerstören dasselbe. (*Boussingault* Mag. für Pharm. X. 49.)

Draconin. Der Hauptbestandtheil des Drachenblutes, eines Harzes, welches von Pterocarpus Draco und santalinus, Dracaena Draco und von den reifen Früchten von Calamus Rotang gewonnen wird. — Eine schöne rothe, brüchige und zerreibliche Substanz, welche sich in Weingeist und Aether löst, aber in Wasser unlöslich ist. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser rosenroth gefällt. Mit Schwefelsäure bildet es eine eigenthümliche Verbindung, welche in Wasser mit gelber Farbe löslich ist, und deren Lösung durch Alkalien roth gefärbt wird. (*Herberger* Archiv f. Pharm. XXXV. 150.)

Kermesbeerenroth. Der rothe Saft der Beeren von Phytolacca decandra wird durch Säuren hochroth, durch Alkalien violet und dann gelb gefärbt, und giebt mit Alaun einen rothen, mit Chlorzinn einen violetten, und mit Eisenvitriol einen schmutzig violetten Niederschlag. (*Braconnot* Annal. de chim. et de phys. LXII. 81.)

Rhamnusgelb. In der Rinde von Rhamnus frangula. Es ist braungelb, zerreiblich, geschmack- und geruchlos; löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mit gelber Farbe. Alkalien färben es braunroth. Die weingeistige Lösung wird durch Bleiessig rothgelb, durch Zinnlösung gelb, durch salpetersaures Kupferoxyd grüngelb, durch schwefelsaures Eisenoxyd braun und durch salpetersaures Silberoxyd gelb niedergeschlagen.

Saftgrün. Wird aus unreifen Kreuzbeeren (Rhamnus cathartica) erhalten. Dieselben werden zerstossen, dann in Gährung ver-

setzt und ausgepresst; der ausgepresste Saft wird mit Zusatz von Pottasche und Alaun abgedampft. Ein in Wasser löslicher grüner Farbstoff.

Blattgrün.

Chlorophyll.

Die grüne Farbe der Gräser rührt von einem eigenthümlichen wachsartigen Farbstoffe her, welcher Blattgrün oder Chlorophyll genannt worden ist. *Clamor Marquart* hat in seiner Schrift: „Die Farbe der Blüthen, Bonn 1835" zu beweisen gesucht, dass in der Knospe die Blumenblättchen alle ursprünglich grün seien, und dass durch den Lebensprozess aus dem Blattgrün zwei Farbstoffe gebildet werden, welche die Färbung aller Blumen bedingen. Der eine Farbstoff ist blau, der andere gelb. Den blauen Farbstoff hat er Anthokyan (von ἄνδος, Blume, und κυανος, blau) und den gelben Anthoxanthin (von ξανδος, gelb) genannt. Anthokyan entsteht, wenn dem Chlorophyll Wasser oder die Elemente des Wassers entzogen werden; Anthoxanthin, wenn das Chlorophyll noch Wasser aufnimmt. Ausser diesen beiden Farbstoffen findet sich in den weissen, blauen, rothen und violetten Blumen noch ein Blumenharz, das den Uebergang von Chlorophyll zu Anthokyan bildet. Die pomeranzenfarbigen Blumen enthalten beide Farbstoffe, Anthoxanthin und durch Säuren geröthetes Anthokyan. Die braunen Blumen enthalten Chlorophyll und durch Säuren geröthetes Anthokyan. Gelb geht unmittelbar aus Grün hervor etc. etc. Jedenfalls bedarf die angegebene Theorie über die Farbe der Blumen einer Wiederholung von anderer Seite und einer genauen Prüfung der angegebenen Thatsachen.

Darstellung des Blattgrüns. Gräser werden mit Weingeist von 84 Prozent mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 10 — 15° infundirt. Die grün gefärbte weingeistige Tinctur wird verdunstet, und der grüne Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher eine extraktartige Masse zurücklässt. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Blattgrün zurück.

Eigenschaften. Das auf die angegebene Art dargestellte Blattgrün ist wachsartig und in Wasser unauflöslich. Wird es einige Zeit mit demselben digerirt, so wird die Farbe gelb, und ist dann in wässerigem Weingeist mit gelber Farbe löslich. Weingeist von 84% löst es nicht vollständig auf, und hinterlässt einen dunkelgrünbraunen Rückstand.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Blattgrün mit dunkelblaugrüner Farbe auf. In Salzsäure ist es mit grüner Farbe löslich, mit Hinterlassung eines weichen Fettes. Kohlensaure Alkalien

schlagen es aus der salzsauren Lösung nieder. Von Chlor wird es schnell gebleicht. Die weingeistige Lösung mit Erd- und Metallsalzen vermischt, giebt bei Zusatz von Alkalien grün gefärbte Niederschläge. Verdünntes kaustisches Kali löst es nach einiger Zeit mit gelbgrüner Farbe auf.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Blattgrün keine Stickstoff-haltigen Produkte.

Den *Blumenblättern* kann der Farbstoff durch Digestion mit 85proc. Weingeist entzogen werden, wenn sie mit demselben einige Tage bei einer Temperatur von 15—25° in einem dunkeln Orte digerirt werden. Beim Abdampfen bleibt der Farbstoff extraktivartig zurück. Die blauen Blumen liefern das

Anthokyan. Dasselbe ist blau, violet und röthlich gefärbt. Es löst sich in Wasser und in Weingeist von 50—60°; dagegen ist es unlöslich in wasserfreiem Weingeist, in Aether und fetten Oelen; die Auflösung in Wasser verliert nach einiger Zeit die Farbe. Säuren färben die Lösung roth. Wird in die saure Auflösung eine Stange Zink gesetzt, so wird sie entfärbt; sie erlangt aber ihre Farbe wieder bei Zutritt der Luft. Salzbasen färben das Anthokyan grün.

Anthoxanthin wird aus den gelben Blumenblättern gewonnen. Es ist theils unlöslich, theils löslich in Wasser und Weingeist. Schwefelsäure färbt es tief dunkelblau.

Nach neuen Untersuchungen von *Berzelius* über das *Chlorophyll* ist dasselbe ein vegetabilischer Farbstoff, von dem die Blätter sehr wenig enthalten. Es ist unschmelzbar bei 200°, wo es beginnt sich zu zersetzen; unlöslich in Wasser, und löslich in Weingeist und Aether. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder niedergeschlagen. Mit Basen giebt es bestimmte Verbindungen, färbt die mit Alaun gebeizte Wolle und zeigt unzweifelhafte Merkmale von Reduction und Oxydation. Es ist an Luft und Licht sehr veränderlich. Nach *Berzelius* giebt es 3 Modificationen von Chlorophyll.

1) *Chlorophyll der frischen Blätter.* Es unterscheidet sich durch seine schöne grüne Farbe und seine Verbindungen mit Basen, welche im Allgemeinen nicht sehr gefärbt sind. Durch Essigsäure wird es in durchsichtigen, schwarzgrünen Flocken niedergeschlagen, welche sich mit schöner grüner Farbe in Alkohol und Aether lösen. Während des Trocknens wird es blauschwarz, und giebt dann eine blaugrüne Lösung. Die Lösung in Salzsäure wird durch Wasser gefällt.

2) *Chlorophyll der trocknen Blätter.* Alkalien lösen es aus den lang getrockneten Blättern mit schmutzig grüner Farbe auf. Die

Lösungen in Alkohol und Aether sind mehr blau, sich ins Purpurne ziehend, als grün. Salzsäure löst es mit prächtig smaragdgrüner Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt. Wird aber die salzsaure Lösung mit Marmor gesättigt, so scheidet sich das Chlorophyll aus. Werden die trocknen Blätter mit Salzsäure von 1,14 spez. Gewicht behandelt, so wird eine schöne grüne Lösung gewonnen; Wasser schlägt aus derselben das Chlorophyll, welches sich aber, wenn es mit Wasser ausgewaschen wird, wieder löst.

3) *Chlorophyll der Blätter von Pyrus aria* und anderen dunkelgefärbten Blättern. Diese Modification befindet sich neben der 2ten in den getrockneten Blättern. Werden die Blätter mit Salzsäure von 1,19 behandelt, so werden beide Modificationen aufgelöst. Aus der Lösung schlägt Wasser beide nieder. Wird der Niederschlag mit Salzsäure von 1,14 behandelt, so löst sich die 2te Modification und lässt die 3te ungelöst. Sie erscheint im getrockneten Zustande als eine schwarze und spröde Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und schmierig wird. In Wasser unlöslich; aber löslich in Aether und Weingeist mit tiefgrüner Farbe. In Alkalien löst es sich mit derselben Farbe.

Die 1te Modification löst sich in kochender Essigsäure mit äpfelgrüner, die 2te mit indigoblauer und die 3te mit fast braungrüner Farbe auf. Bei dem Erkalten scheiden sie sich mit gleicher Farbe aus. *Berzelius* glaubt, dass alle Blätter eines grossen Baumes nicht 10 Gran Chlorophyll enthalten.

Die verschiedenen Nüancen des Grüns bei den Blättern von verschiedenen Arten werden nicht alle durch die verschiedenen Modificationen des Chlorophylls hervorgebracht, sondern auch durch das Xanthophyll, von dem sie eine beträchtliche Quantität enthalten.

Der rothe Farbstoff der Blumenblätter kommt mit dem Hämatin überein; er wird durch Alkalien blau und durch Säuren gelb gefärbt. Eine mit kohlensaurem Natron dargestellte Infusion von Papaver rhoeas ist roth, und wird durch reines Kali grün.

Ueber die Farbe der Blätter im Herbste.

Es ist bekannt, dass im Herbste das Laub vieler Bäume, wie Sorbus aucuparia, Cornus sanguinea, Prunus Cerasus etc., eine schöne rothe Farbe annimmt, während das anderer eine gelbe Farbe erhält, was besonders bei den Waldbäumen der Fall ist, bei welchen die schönsten Uebergänge von Grün in Roth und Gelb zu beobachten sind. *Macaire-Prinsep* leitet die grüne, gelbe und rothe Farbe der Blätter von einem einzigen Farbstoffe ab, der durch Einwirkung von chemisch wirkenden Stoffen aus einer Farbe in eine andere übergehen kann; diesen Farbstoff hat er Chromule

genannt. (Annal. de chim. et de phys. XXXVIII. 415. Annal. der Chemie XIV. 516.) *L. Gmelin* hat aber durch Versuche bewiesen, dass das Blattgrün weder durch Säuren gelb, noch Blattgelb durch Säuren grün gefärbt werde (dessen Handbuch II. 633.), was auch von *Berzelius* bestätigt wurde. (Pogg. Annal. XXXXII 423.) *Berzelius* hat über die rothe und gelbe Farbe der Blätter Versuche angestellt (ibid. 423—433), aus welchen das Folgende genommen ist. *Berzelius* nennt den rothen Farbstoff Blattroth oder Erytrophyll (von ἐρυθρός, roth, und φύλλον, Laub), den gelben Xanthophyll (von ξανθός, gelb). Das Beerenroth kommt nach *Berzelius* mit dem Blattroth überein. Auch hat *Berzelius* bewiesen, dass die Ansicht: die rothe Farbe der Blätter rühre von durch Säuren rothgefärbtem Blau her, wenigstens nicht allgemein richtig ist.

Erytrophyll.

Blattroth. Beerenroth.

Berzelius beobachtete, dass alle Bäume und Sträucher, deren Laub sich im Herbste roth färbt, rothe Früchte tragen; z. B. Sorbus aucuparia, Prunus Cerasus, Ribes grossularia (var. rubra) etc. *Berzelius* hat den rothen Farbstoff vom Laub des Kirschbaumes und der rothen Johannisbeeren untersucht.

Darstellung. Die Blätter werden mit Weingeist ausgezogen, und der roth gefärbte Auszug abdestillirt. Der rothe Rückstand wird mit Wasser vermischt, und vom gefällten Harz und Fett abfiltrirt. Das Filtrat wird so lang mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, als der grüne Niederschlag sich sogleich braun färbt. Bleibt der Niederschlag grün, so wird abfiltrirt und die Lösung vollständig mit Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften. Das Blattroth ist ein extraktartiger, in Wasser und Weingeist leicht löslicher, rother Farbstoff. An der Luft wird derselbe sehr leicht zersetzt, und in einen in Wasser schwer löslichen braunen Körper verwandelt. Er verbindet sich mit den Salzbasen zu schönen grasgrünen Verbindungen. Werden daher die rothen Blätter mit alkalischen Flüssigkeiten übergossen, so entsteht eine grüne Lösung. Säuren stellen die rothe Farbe wieder her; ein grünes Blatt (von Blattgrün herrührend) wird durch Säuren nicht roth. Ist ein Alkali oder eine alkalische Erde mit Blattroth gesättigt, so verwandelt es sich im Laufe einiger Stunden, und noch schneller in der Wärme, in denselben braunrothen Stoff, welcher auch ohne Alkali bei Zutritt der Luft gebildet wird. Dieser Körper ist viel beständiger als das Blattroth.

Eine Lösung von Blattroth in Weingeist lässt sich selbst in halbgefüllten Flaschen mehrere Monate lang unverändert aufbewahren.

Um aus dem Saft der rothen Beeren den Farbstoff zu gewinnen, wird zuerst die Citronensäure durch kohlensauren Kalk, und dann die Aepfelsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Zuletzt wird der Farbstoff durch Bleiessig gefällt, der grüne ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und im luftleeren Raum die Farbstofflösung verdunstet. Er wird am besten in seiner weingeistigen Lösung aufbewahrt.

Xanthophyll.

Blattgelb.

Das Blattgelb wurde von *Berzelius* aus den nicht getrockneten gelben Blättern von Pyrus communis gewonnen.

Darstellung. Das gelbe Laub wird in einem Gefässe mit Weingeist von 0,833 spez. Gewicht, welches ganz angefüllt sein muss, bei abgehaltener Luft mehrere Tage digerirt. Der Weingeist wird hierauf abgegossen, und die Blätter noch 2—3mal mit frischem Weingeist behandelt. So wie die Luft mit den Blättern in Berührung kommt, nehmen sie eine braune Farbe an. Der Weingeist wird hierauf zu $^4/_5$tel abdestillirt und langsam erkalten gelassen; dabei setzt sich das Blattgelb in Verbindung mit etwas Harz und Fett in gelben, schmierigen Körnern ab. Das Fett wird durch schwache Kalilauge entzogen. Der gelbe Stoff wird nun in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker vermischt. Es bildet sich ein unbedeutender, anfangs weisser und später braun werdender Niederschlag, von welchem die gelbe weingeistige Flüssigkeit getrennt wird. Nachdem aus der letztern das Blei durch Salzsäure gefällt ist, wird sie mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Aus dem Rückstand scheidet sich das Blattgelb aus.

Eigenschaften. Das Blattgelb erscheint als ein dunkelgelbes Fett von schmieriger Consistenz; es schmilzt zwischen 40 — 50° und wird beim Erkalten durchsichtig. Bei der trocknen Destillation entsteht ein bräunliches Oel, und im Rückstande bleibt Kohle. Es ist nicht in Wasser löslich; wird das geschmolzene, durchsichtige Blattgelb in Wasser gebracht, so wird es undurchsichtig, blassgelb und scheint darin aufzuschwellen, als wenn es sich mit Wasser vereinigte. In Weingeist ist es mit reiner gelber Farbe, aber nicht besonders reichlich, löslich. Vom Wasser wird diese Lösung in Form einer gelben Milch gefällt. Im Sonnenlichte wird es in dem

fein zertheilten Zustande nach einiger Zeit vollständig gebleicht. Aether löst das Blattgelb in allen Verhältnissen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es sogleich braun; die Säure löst wenig davon auf. Von ätzendem Kali wird es in geringer Menge gelöst; die Lösung ist gelb und wird leicht vom Lichte gebleicht. Durch Säuren wird das Blattgelb wieder mit gelber Farbe gefällt; zeigt aber im gefällten Zustande keine Eigenschaften der fetten Säuren. Kohlensaure Alkalien lösen es nicht in der Kälte, färben sich aber etwas beim Kochen.

Ueber die Kunst zu färben.

Von den gefärbten organischen Verbindungen werden im Speciellen diejenigen, welche zum Färben der Pflanzen- und Thierfaser angewandt werden, Farbstoffe genannt.

Wenn eine Färbung erfolgen soll, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1) Das Zeug, welches gefärbt werden soll, muss sich im höchsten Grad der Reinheit befinden, d. h. es muss auf das vollständigste gebleicht sein (S. 295).
2) Der Farbstoff muss in einer Flüssigkeit gelöst sein.
3) Muss das Zeug die Fähigkeit besitzen, den Farbstoff dem Auflösungsmittel zu entziehen.

Das gewöhnliche Auflösungsmittel für die Farbstoffe ist das Wasser; es werden daher in der Regel nur diejenigen angewandt, welche in Wasser löslich sind. Selten wird der reine Farbstoff benutzt, sondern in den meisten Fällen der ganze Pflanzentheil, in welchem derselbe enthalten ist. Die Auflösung wird Farbbrühe genannt, und theils in der Kälte, theils in der Wärme, theils in der Siedhitze durch Extraktion gewonnen. Die Farbbrühe enthält daher ausser dem Farbstoff noch alle die Substanzen, welche in der Pflanze enthalten und in Wasser löslich sind. Seltener werden harzige Pigmente zum Färben angewandt.

Die Auflösung des Farbstoffs beruht auf einer Adhäsionsanziehung zwischen den kleinsten Theilchen des Farbstoffs und des Auflösungsmittels, welche so gross sein muss, dass die Cohäsion jedes einzeln überwunden, und dadurch eine gleichförmige Mischung beider Stoffe erfolgt. Alle Gegenstände, welche zu dem aufgelösten Körper eine grössere Adhäsion haben, als das Auflösungsmittel, werden, wenn sie mit der Auflösung in Berührung gebracht werden, denselben der Auflösung entziehen, ganz auf gleiche Weise, wie die poröse Kohle viele organische und unorganische Stoffe aus dem Wasser aufnimmt. Uebt also das Zeug zu dem Farbstoff eine grössere An-

ziehung aus, als das Wasser, so wird eine Färbung des Zeugs erfolgen, wenn dasselbe mit der Farbbrühe in Berührung gebracht wird.

Die Betrachtung der in Wasser löslichen, organischen gefärbten Verbindungen hat ergeben, dass mehrere in ihrer wässerigen Lösung durch den Einfluss der Luft keine Veränderung erleiden, die meisten jedoch Sauerstoff aufnehmen, und dadurch in einen, in Wasser unlöslichen Zustand übergehen.

Werden diejenigen Farbstoffe, welche durch den Einfluss der Luft keine Veränderung erleiden, durch das zu färbende Zeug dem Auflösungsmittel entzogen, so wird dadurch nur eine lose Färbung bedingt, weil der Farbstoff seine Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen, beibehält, und durch eine grosse Menge Wasser dem gefärbten Zeuge mehr oder weniger vollständig wieder entzogen werden kann. Verliert aber der Farbstoff durch seine Verbindung mit Sauerstoff seine Löslichkeit, so muss, wie es sich von selbst versteht, eine viel dauerhaftere Färbung erfolgen.

Es ist ferner gezeigt worden, dass die meisten Farbstoffe die Rolle einer schwachen Säure spielen, und mit vielen Erd- und Metallsalzen unlösliche, gefärbte Verbindungen bilden können. Die Wirkung, welche die Farbstoffe auf die Salze ausüben, besteht in der Regel darin, dass sie dieselben in basische und saure Salze zerlegen. Die basischen sind unlöslich und verbinden sich mit dem Farbstoffe, während die sauren in der Auflösung zurückbleiben. Da nun die Haltbarkeit der Färbung dadurch bedingt wird, dass der Farbstoff unauflöslich gemacht wird, so werden diejenigen Salze, welche mit dem Farbstoff die genannten unauflöslichen Verbindungen bilden können, bei der Färbung eine ähnliche Rolle spielen, als der Sauerstoff in dem oben bezeichneten Falle. Wird nämlich das Zeug, bevor es in die Farbbrühe gebracht wird, in eine solche Salzlösung getaucht, so dass seine Fasertheilchen sich mit derselben gleichförmig imprägniren, so werden die Salztheilchen die Abscheidung des Farbstoffes und, auf die angedeutete Weise, seine Unlöslichkeit bewirken. Das Eintauchen in die Salzlösung wird Beizen, und das Salz selbst Beizmittel genannt. Diejenigen Farbstoffe, welche kein Beizmittel bedürfen, heissen substantive, die andern adjective. Da die Farbstoffe durch den Einfluss der Luft, durch ihre Verbindung mit Säuren, Basen und Salzen, oft bedeutende Modificationen in ihrer Farbe erleiden; da ferner die in der Farbbrühe ausser Farbstoff noch vorkommenden Substanzen wesentlich Einfluss auf die Färbung haben, so versteht es sich von selbst, dass der Färber mit allen diesen Erscheinungen bekannt, und durch Anwendung zweckdienlicher Reagentien im Stande sein muss, gewisse Modificationen hervorzurufen, andere zu ver-

meiden, und dass er überhaupt mit dem rohen Material, in welchem der Farbstoff nebst andern Substanzen enthalten ist, ebenso genau bekannt sein muss, als mit dem reinen Farbstoffe selbst. Näher in diesen Gegenstand einzugehen liegt jedoch nicht im Plane dieses Werkes; dessen Zweck ist vornehmlich nur die theoretischen Verhältnisse der organischen Chemie zu behandeln.

Nicht im reinen Zustande dargestellte Verbindungen.
(Extraktivartige Stoffe.)

Da die Substanzen, welche in die Rubrik gehören, nichts anderes sind, als Gemenge verschiedener Verbindungen, so bieten sie in wissenschaftlicher Hinsicht fast gar keinen Werth dar. Es werden daher auch nur diejenigen kurz angeführt, welche sich schon mehr den reinen Verbindungen nähern.

Aloebitter.

Aloin.

In der *Aloe*, welche von verschiedenen Species von Aloe, wie Aloe sucotrina, perfoliata, spicata etc., durch Auspressen und Eindampfen erhalten wird. *Trommsdorff* (dessen Journal XIV. 1. 27). *Winkler*. (*Buchner*'s Repert. XXXIX.)

Darstellung. *Winkler* giebt folgende Vorschrift: 1 Thl. Aloe, 15 Thl. krystallisirtes schwefelsaures Natron und 16 Thl. Wasser werden zusammen gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Glaubersalz zum Theil und zugleich schlägt sich das Harz der Aloe nieder. Die Auflösung enthält das Aloebitter neben Salz; dieselbe wird bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird mit Weingeist von 82% behandelt, welcher das Bitter löst.

Eigenschaften. Durch Abdampfen der weingeistigen Lösung bleibt eine braunrothe, durchscheinende, zum gelben Pulver zerreibliche, sehr bittere, safranartig riechende und leicht schmelzbare Masse, welche sich leicht in Wasser löst, und im reinen Zustande mit Galläpfeltinctur keinen Niederschlag giebt.

Bei der trocknen Destillation sollen Spuren von Ammoniak erhalten werden. Salpetersäure erzeugt eine dunkelgelbe, sehr bitter schmeckende, auf Kohlen verpuffende Masse.

Alkalien färben die Auflösung des Aloebitters dunkelroth. Wird die wässerige Lösung des Aloebitters an der Luft stehen gelassen, so schlägt sich ein braunes Pulver nieder. (Extraktabsatz.)

Arnicin. *Chevallier* und *Lassaigne*. (*Buchner*'s Repert. XIII. 357.) Der Bitterstoff von Arnica montana. Bräunlichgelb, schmeckt sehr bitter und eckelhaft, löst sich in Wasser und Weingeist; giebt mit Galläpfeltinctur und Bleiessig einen Niederschlag.

Asarin. *Lassaigne* und *Feneulle.* (*Trommsdorff* Journ. V. 75.) Der Bitterstoff von Asarum europaeum. Gelbbraun, eckelhaft bitter schmeckend, Brechen erregend, in Wasser und Weingeist löslich; giebt mit Galläpfeltinctur und Bleiessig einen Niederschlag.

Cassiin. *Caventou.* (Journ. de Pharm. XIII. 340.) Der Bitterstoff der Cassia fistula. In Wasser und Weingeist löslich; fällbar durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure.

Carthatin. *Lassaigne* und *Feneulle.* (Annal. de chim. et de phys. XVI. 18.) Der wirksame Bitterstoff von Cassia Senna, und von Cytisus alpinus, Anagyris foetida, Coronilla vana. Dunkelrothgelb, nicht krystallisirbar, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Giebt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Von Chlor wird es zerstört. Alkalien färben es dunkler, und giebt mit Bleiessig und Galläpfeltinctur einen hellgelben Niederschlag.

Colocynthin. *Vauquelin.* (Magaz. für Pharm. IX. 62.) *Herberger.* (*Buchner*'s Repert. XIX. 260. XXXV. 363.) Das wirksame bittere Prinzip der Coloquinten. Röthlichbraune, durchscheinende, spröde, zum gelblichen Pulver zerreibliche Masse, von schwach alkalischer Reaction. In Wasser, Weingeist und Aether löslich; durch Galläpfelinfusion nicht fällbar.

Cubebin. Eine in Piper Cubeba vorkommende, harzähnliche Substanz. *Monheim.*

Diosmin. *Brandes* (dessen Archiv XXII. 242). Der Bitterstoff von Diosma crenata. Gelblichbraun, zähe, stark bitter, in Wasser löslich.

Ergotin. *Wiggers.* (Annal. der Pharm. I. 171.) Wahrscheinlich das wirksame Prinzip vom Mutterkorn (Secale cornutum). Braunrothes, beim Erwärmen eigenthümlich riechendes, bitterlich schmeckendes Pulver. Zeigt weder saure noch alkalische Reaction. In Wasser und Aether unlöslich; löslich in Weingeist; in kaustischen Alkalien löslich, und durch Schwefelsäure wieder unverändert fällbar.

Ilicin. *Deleschamps.* (*Buchner*'s Repert. XXXIX.) Der Bitterstoff der Blätter von Ilex aquifolium. Gelb; in Wasser und Weingeist löslich; neutral.

Lupulin. *Payen* und *Chevallier.* (Journ. de chim. med. X.) Der bittere Stoff der Hopfen (Humulus Lupulus). Schwach gelblich, undurchsichtig, geruchlos; in Wasser schwer löslich; reagirt neutral. In Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Wird durch Salzbasen und Säuren nicht verändert. Stickstofffrei.

Menyanthin. *Trommsdorff* (dessen N. Journ. XXIV. 2. 13). Der Bitterstoff von Menyanthis trifoliata. Fast weiss; sehr bitter.

Mudarin. Duncan. (Magazin für Pharmaz. XXXII. 341.) Der Bitterstoff der Wurzel von Calotropis Mudarii. Braun, sehr bitter, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung gelatinirt bei 29° und wird beim Erkalten wieder hell.

Polygalin. Peschier. (*Buchner*'s Repert. X. 3.) Der bittere Stoff der Polygala amara. Sehr bitter, theilweise flüchtig; leicht in Wasser, Weingeist und verdünnter Säure löslich.

Rhamnusbitter. Gerber. (*Brandes* Archiv XXVI. 4. 21.) Der Bitterstoff der Rinde von Rhamnus frangula. Rothgelb, leicht in Wasser, Weingeist und Essigsäure löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer.

Scordiin. Winkler. (*Buchner*'s Repert. XXVIII. 352.) In Teucrium Scordium. Honiggelb, aromatisch; wenig in Wasser löslich; löst sich leicht in Weingeist und Alkalien.

Scutellarin. Cadet de Gassicourt. (*Buchner*'s Repertor. XIX. 363.) In Scutellaria lateriflora. Braun, in Wasser löslich, bitter schmeckend.

Serpentarin. Chevallier und *Lassaigne.* (*Trommsdorff* N. J. V. 2. 88.) In der Wurzel von Aristolochia serpentaria. Bitter, in Wasser und Weingeist löslich.

etc. etc.

Extraktivstoff. Extraktabsatz. Extrakte.

Wie sich aus den bereits beschriebenen organischen Verbindungen ergeben hat, findet sich in den Pflanzen und Pflanzentheilen eine grosse Anzahl von Stoffen vor, welche theils in Wasser, theils in Weingeist löslich sind. Zu den in Wasser löslichen Verbindungen gehören z. B. verschiedene organische Säuren, als Gerbsäure, Zucker, Gummi, verschiedene bittere Verbindungen, wie Absynthiin, Saponin, Senegin etc. Mehrere dieser Verbindungen haben die Eigenschaft, wenn sie im aufgelösten Zustand mit der Luft in Berührung gelassen werden, sich zu zersetzen, Sauerstoff zu absorbiren, häufig dafür Kohlensäure zu entwickeln, und in Stoffe überzugehen, welche in Wasser nicht mehr oder schwierig löslich sind. So verwandelt sich eine wässerige Lösung der Eichengerbsäure zuerst in Gallussäure, und dann in eine braune, in Wasser unlösliche Masse, und mehrere Verbindungen, welche in ihrem reinsten Zustande keine Veränderung erleiden, werden in Berührung mit andern Stoffen sehr schnell zersetzt. So verwandelt sich Gummi, Stärke, Rohrzucker, Traubenzucker, in Berührung mit einer Säure, in einen Körper, welcher Humussäure genannt worden ist. (S. 352.) Ueberhaupt scheinen die indifferenten organischen Verbindungen, wenn sie gemeinschaftlich in einer Flüssigkeit enthalten sind, eine

wechselseitige Reaction auszuüben, die durch den Einfluss der Luft noch erhöht wird, welche eine allgemeine Zersetzung zur Folge hat.

Wird eine Pflanze oder ein Pflanzentheil mit Wasser ausgezogen, so wird der wässerige Auszug die in Wasser löslichen Stoffe enthalten. In einem Auszug von Eichenholz wird besonders Gerbstoff sich vorfinden; Pflanzentheile, welche Zucker und Gummi, ferner bittere Prinzipien enthalten, werden diese an Wasser abgeben, wenn sie mit demselben in der Kälte oder in der Wärme behandelt werden. Wird eine solche Auflösung abgedampft, so wird während des Abdampfens die bereits erwähnte Zersetzung theilweise von statten gehen, die anfangs mehr oder weniger klare Flüssigkeit wird sich dunkel färben, zugleich wird ein Absatz entstehen, und zuletzt ein Gemenge zurückbleiben von unzersetzten und zersetzten Verbindungen. Wird der Rückstand wieder in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelösten getrennt und von Neuem verdunstet, so wird die gleiche Erscheinung eintreten, und durch häufige Wiederholung derselben Operation wird zuletzt Alles in den zersetzten Zustand übergeführt werden. Den zersetzten, in Wasser nicht mehr oder doch schwierig löslichen Theil nennt *Berzelius* Extraktabsatz. Dieser kommt in seinen Eigenschaften sehr mit der Humussäure (S. 352) überein. Er löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien, giebt damit dunkelgefärbte Flüssigkeiten, und wird aus denselben durch Säuren wieder niedergeschlagen. Bei der Fällung verbindet er sich aber mit einem Theil der Säure, und erlangt dadurch die Eigenschaft, Lakmus zu röthen. Enthalten die wässerigen Auszüge selbst schon eine freie Säure, oder bildet sich eine solche durch Zersetzung der aufgelösten Stoffe, so zeigt der Absatz schon die saure Reaction, indem er sich bei seiner Bildung sogleich mit den vorhandenen Säuren vereinigt, woraus sich auch zum Theil die Verschiedenheiten dieser Substanz erklären. Jedoch ist es auch sehr wahrscheinlich, dass der Absatz, welcher von verschiedenen Verbindungen entsteht, nicht immer gleicher Natur ist. Die Masse, welche erhalten wird, wenn eine trockne Pflanze mit warmem Wasser digerirt und die erhaltene Lösung abgedampft wird, sich durch eine braune Farbe auszeichnet und die Consistenz eines dicken Syrups besitzt, heisst Extrakt. Man ist lange der Meinung gewesen, dass in den Pflanzen ein für alle gemeinschaftlicher Stoff enthalten sei, der sowohl in Wasser als Weingeist löslich wäre, und die Eigenschaft hätte, beim Abdampfen des Auflösungsmittels sich zu verdicken und den zähen Theil der Extrakte zu bilden. Dieser Stoff wurde Extraktivstoff genannt. Derselbe soll nach den Bestimmungen von *Vauquelin* nicht flüchtig,

farblos oder gefärbt sein, nicht die Fähigkeit besitzen, zu krystallisiren, sich in Wasser und wässerigem Weingeist lösen, aber unlöslich sein in wasserfreiem Weingeist, Aether und Oelen. Nach *Vauquelin* besitzt er ferner die Fähigkeit, den Sauerstoff aufzunehmen und dadurch in den unauflöslichen Zustand überzugehen. (Oxydirter Extraktivstoff.) Da aber die Extrakte sehr verschiedene Eigenschaften zeigen, so glaubte man ebenso viele Extraktivstoffe annehmen zu müssen, und so wurde dann ein färbender (Farbstoff), gerbender (Gerbsäure), süsser, gummiger, kratzender (Senegin), bitterer Extraktivstoff etc. unterschieden. Es versteht sich aber von selbst, dass die verschiedenen Arten von Extraktivstoffen keine einfache Verbindungen sind, sondern Gemische von verschiedenartigen nähern Bestandtheilen des Pflanzenreichs, und dass, je nachdem der eine oder andere Bestandtheil vorherrschend ist, das Extrakt hauptsächlich die Eigenschaften dieses Körpers zeigen muss. Da sich in den Pflanzen Säuren, Farbstoffe, Gerbstoffe, Zucker, Gummi und andere Substanzen vorfinden, so werden diese auch in dem aus der Pflanze dargestellten Extrakte enthalten sein. In diesem Gemische sind aber die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen mehr oder weniger verändert; es haben die Materien, die für sich krystillisirbar sind, ihre Krystallisationsfähigkeit verloren; die freien Pflanzensäuren geben dem Extrakte Lakmusröthende Eigenschaften, und die Gerbsäure ist die Ursache, dass das Extrakt viele schwere Metallsalze fällt. In dem adstringirenden Extrakte ist daher der Hauptbestandtheil der Gerbstoff, in dem süssen irgend eine Zuckerart, in dem bittern irgend eine von den bittern organischen Verbindungen etc., und die spezifisch-medizinischen Wirkungen derselben sind in eigenthümlichen Stoffen zu suchen. Von einem gemeinschaftlichen Extraktivstoff kann daher in gegenwärtiger Zeit nicht mehr die Rede sein. Bei Bereitung der Extrakte ist vor allen Dingen darauf zu sehen, dass die Luft so viel wie möglich abgehalten, und da die Wirkung, welche die Luft während des Abdampfens auf die Flüssigkeit ausübt, nach dem Abdampfen bis zur Extraktconsistenz nicht aufhört, so müssen die Extrakte in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

NACHTRAG
zum ersten Bande.

Rhodizonsäure. (S. 12.) Dieselbe wurde von *Werner* untersucht. (Journ. für prakt. Chemie.) Nach demselben krystallisirt die Säure in tief purpurrothen Krystallen, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich; sie besitzt eine grosse Verwandtschaft zu den Salzbasen, und bildet schwer oder unlösliche Salze, welche sich alle durch eine prachtvolle Farbe auszeichnen. Nach einer Analyse von *Thaulow* (Ann. der Pharm. XXVII. 2.), welche mit dem Bleisalz vorgenommen wurde, besteht die Säure aus $C_7 O_7$ und sättigt 3 At. Basis. Demnach hat sie gleiche Zusammensetzung mit dem Kohlenoxyd, aber ein dreimal so grosses Atom-Gewicht. In Wasser aufgelöst zerfällt das Kalisalz in Kali, kleesaures Kali und croconsaures Kali.

	1 At.	rhodizonsaures Kali .	$C_7 O_7 + 3KO$
zerfällt in:			
	1 »	Kali	KO
	1 »	kleesaures Kali . .	$C_2 O_3 + KO$
	1 »	croconsaures Kali . .	$C_5 O_4 + KO$
			$C_7 O_7 + 3KO$

Ameisensäure. (S. 18.) Ueber die Bildung der Ameisensäure vgl. m. S. 329 u. 350. Ueber die künstliche Bildung der Ameisensäure hat *Emmet* Versuche angestellt. (Silliman's Journ. XXXII. 145. u. Journ. f. prakt. Chemie XII. 120.) Derselbe hat sich überzeugt, dass die Anwesenheit des Braunsteins bei der Darstellung aus Stärke schädlich ist, indem die Säure grösstentheils dadurch in Kohlensäure verwandelt werde. Auch könne statt Schwefelsäure eine andere starke Säure angewandt werden. Nach *Emmet* besteht die Bildung der Ameisensäure darin, dass durch die Säuren der organischen Materie Wasser entzogen werde, und er vergleicht dieselbe mit der Bildung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure.

Er giebt zu ihrer Darstellung folgende Vorschrift: In eine tubulirte Retorte werden gleiche Maasstheile Wasser, Vitriolöl und ganze Roggenkörner oder gestossene Maiskörner gebracht, und

das Gemenge bis zum Siedpunkt erhitzt. Ist das Gemenge schwarz geworden, so wird noch ein Maasstheil Wasser hinzugefügt, und ein Maasstheil Ameisensäure abdestillirt.

Weinsäure. (S. 28.) Durch Auflösen der Weinsäure in kalter Schwefelsäure wird Metaweinsäure gebildet.

Metaweinsäure. (S. 32.) Die Zuckersäure wurde in neuester Zeit auch von *Thaulow* untersucht. (Ann. der Pharm. XXVII. 113.) Die analytischen Resultate der reinen Säure und des Kalisalzes stimmen mit denen von *Hess* (S. 293.) überein. Das Bleisalz aber fand er zusammengesetzt aus $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ PlO$. Nach *Thaulow* besteht daher die reine Säure aus $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ aq$. Diese 5 At. Wasser können durch entsprechende Menge Basen vertreten werden, ähnlich wie bei der Phosphorsäure. So bestehe das Bleisalz, welches *Erdmann* analysirte, aus $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\ PlO + 2\ aq$. Das Kalisalz ist nach dieser Ansicht $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + KO + 4\ aq$. etc. Nach der neuen Theorie von *Liebig* ist die Zuckersäure eine Wasserstoffsäure, welche im krystallisirten Zustande mit $C_{12}\ H_{10}\ O_{16} + H_{10}$ ausgedrückt werden muss. (M. vgl. im 2ten Bande die Constitution der organischen Säuren.)

Fumarsäure. (S. 51.) M. vgl. *Schödler* in den Ann. der Pharm. XVII. 149.

Akonitsäure. (S. 50.) Nach Versuchen von *A. Buchner j.* (Repert. XIII. Hft. 2.) ist die Akonitsäure gleich zusammengesetzt wie Maleinsäure und Fumarsäure; sie unterscheidet sich aber von diesen Säuren durch mehrere Eigenschaften, und muss daher als eine eigenthümliche Säure angesehen werden.

Mekonsäure. (S. 60.) Nach *Winkler* entsteht bei der trocknen Destillation der Mekonsäure, ausser Brenzmekonsäure, auch Melangallussäure.

Wachs. (S. 179.) Nach Untersuchungen von *Hess* (Annal. der Pharm. XXVII. 8.) ist das Wachs eine einfache Substanz, bestehend aus $C_{20}\ H_{40}\ O$. Er fand in 100 Theilen: C 81,52 — 81,44 H 13,23 — 13,37 O 5,25 — 5,19. Nach der Formel enthalten 100 Theile: C 81,38 H 13,28 O 5,34. Es enthält nach *Hess* keine Margarinsäure, auch giebt es weder ein Cerin noch Cerain. Er glaubt jedoch, dass das Wachs die Fähigkeit besitze, sich höher zu oxydiren, und hält die fette Substanz, welche er bei Behandlung des Weizenstärkmehls mit Salpetersäure neben der Zuckersäure erhielt, für oxydirtes Wachs, welches er Cerainsäure nennt. Dieselbe soll aus $C_{20}\ H_{40}\ O_3$ zusammengesetzt sein. Die gleiche Zusammensetzung zeigt auch das brasilianische Wachs, welches von *Oppermann* (Mag. für Pharm. XXXV. 57.) untersucht wurde. Es

besteht aus C 72,77 H 12,03 O 15,80. Das japanische Wachs enthält nach *Oppermann* (l. c.) C 70,97 H 12,07 O 16,96, was ohngefähr der Formel C_{20} H_{40} $O_{3}\frac{1}{2}$ entspricht.

Benzoesäure. (S. 192.) *Felix d'Arcet* hat die Wirkung des Eisens auf die Benzoesäure in hoher Temperatur untersucht und gefunden, dass sie in der Rothglühhitze in Benzin und Kohlensäure zerfällt; in höherer Temperatur bildet sich Kohlenoxydgas. (Ann. de chim. et de phys. Sept. 1837. S. 99.)

Spiräasäure. (S. 235.) Nach einer Untersuchung, welche ich in Verbindung mit S. *Weidmann* vorgenommen habe, befinden sich in dem destillirten Wasser der Blüthen von Spiraea ulmaria 2 Säuren und ein indifferentes Oel vor, welches letztere besonders den Geruch der Blumen der Spiraea bedingt. Die eine Säure ist fest, sublimirt in schönen Nadeln; wir erhielten aber nur eine so geringe Menge, dass eine Untersuchung nicht möglich war. Unter Spiräasäure wird das saure Oel verstanden, welches bereits S. 235 als Spiräasäure beschrieben ist.

Die Zusammensetzung der Säure ist = C_{13} H_{12} O_4.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 117,69. O = 100. 1468,54.

100 Theile C 67,69. H 5,10. O 27,21.

Gefunden wurde: C 67,70 H 5,28 O 27,02. Das Barytsalz besteht aus C_{13} H_{10} O_3 + BO. Das Bleisalz ist eine Verbindung von C_{13} H_{10} O_3 + 2 PlO.

Zersetzungen. 1) Wird Chlorgas mit der wasserfreien Säure zusammengebracht, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chlorspiroylsäure.

1 At. Spiräasäure		C_{13} H_{12} O_4
+ 2 » Chlor		Chl_4
		C_{13} H_{12} O_4 Chl_4

bilden:

1 » Chlorspiroylsäure	. .	C_{13} H_{10} O_4 Chl_2
1 » Chlorwasserstoffsäure	.	H_2 Chl_2
		C_{13} H_{12} O_4 Chl_4.

2) Ganz ähnlich der Einwirkung des Chlors ist auch die des Bromgases. Es entsteht Bromwasserstoffsäure und Bromspiroylsäure.

3) Wird Salpetersäure im verdünnten Zustande mit der Spiräasäure zusammengebracht, so bildet sich Nitrospiroylsäure, welche als eine Verbindung von C_{13} H_{10} O_4 + N_2 O_4 betrachtet werden kann.

1 At. Spiräasäure	. . .	C_{13} H_{12} O_4
+ 1 » Salpetersäure	. . .	N_2 O_5
		N_2 C_{13} H_{12} O_9

bilden:

1 At.	Nitrospiroylsäure . .	$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_8$
1 »	Wasser	$H_2\,O$
		$N_2\,C_{13}\,H_{12}\,O_9$.

Chlorspiroylsäure.

$C_{13}\,H_{10}\,O_4\,Chl_2$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 152,16. $O = 100$. 1898,70.

100 Theile C 52,36. H 3,29. O 21,03. Chl 23,32.

Gefunden wurde: C 53,03. H 3,65. O 20,83. Chl 23,09.

Eigenschaften. (S. 238.) Aus der weingeistigen und ätherischen Lösung kann sie in schönen grossen Krystallen gewonnen werden.

Zersetzungen. Wird die Chlorspiroylsäure mit einer concentrirten Lösung von Chlor in Wasser längere Zeit in Berührung gelassen, oder wird über dieselbe bei erhöhter Temperatur Chlor geleitet, so zerfällt sie in doppelt Chlorspiroyl und in Chlorwasserstoffsäure.

1 At.	Chlorspiroylsäure . .	$C_{13}\,H_{10}\,O_4\,Chl_2$
+ 2 »	Chlor	Chl_4
		$C_{13}\,H_{10}\,O_4\,Chl_6$

bilden:

1 »	doppelt Chlorspiroyl . .	$C_{13}\,H_8\,O_4\,Chl_4$
1 »	Chlorwasserstoffsäure .	$H_2\,Chl_2$
		$C_{13}\,H_{10}\,O_4\,Chl_6$.

Verbindungen. Die Chlorspiroylsäure bildet mit den Salzbasen eigenthümliche Salze, welche grösstentheils gelb gefärbt sind. Durch Säuren wird die Chlorspirolylsäure wieder unverändert abgeschieden. Das Barytsalz besteht aus $C_{13}\,H_{10}\,O_4\,Chl_2 + BO$. Die Formel verlangt 33,5 Baryt; gefunden wurde 33,1. Werden die chlorspiroylsauren Salze erhitzt, so gelangen sie noch weit unter der Glühhitze in lebhaftes Glühen und verwandeln sich in Chlormetalle.

Wird die Chlorspiroylsäure in einem Ueberschuss von Barytwasser gelöst, und aus der Lösung der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, so scheiden sich in der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit kleine, silberglänzende Krystalle ab, welche aus $C_{16}\,H_{10}\,O_{10}\,Chl_2 + BO_2$ bestehen, und als ein Doppelsalz von doppelt kohlensaurem Baryt und doppelt chlorspiroylsaurem Baryt angesehen werden können.

3 At.	doppelt kohlensaurer Baryt .	C_3		O_6		$BO\,1\tfrac{1}{2}$
½ »	doppelt chlorspiroyls. Baryt .	C_{13}	H_{10}	O_4	Chl_2	$BO\tfrac{1}{2}$
		C_{16}	H_{10}	O_{10}	Chl_2	BO_2

Doppelt Chlorspiroyl.

$C_{13} H_8 O_4 Chl_4$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 186,63. $O = 100$. 2328,86.
100 Theile C 2,69. H 2,14. O 17,17. Chl 38,00.

Gefunden wurde: C 40,25 H 2,30 Chl 37,06; wobei jedoch zu bemerken ist, dass es fast unmöglich ist, die Chlorspiroylsäure vollständig in doppelt Chlorspiroyl umzuwandeln.

Bildung. S. Chlorspiroylsäure.

Darstellung. Chlorspiroylsäure wird mehrere Tage mit starkem Chlorwasser unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen. Hat sich dieselbe fast vollständig in eine rothe ölige Substanz verwandelt, so wird das überschüssige Chlor mit etwas Ammoniak hinweggenommen und das Ganze mit Aether geschüttelt, welcher das doppelt Chlorspiroyl vollständig auflöst. Die ätherische Lösung wird langsam verdunstet, und durch Krystallisation die Chlorspiroylsäure so viel wie möglich von dem doppelt Chlorspiroyl getrennt.

Eigenschaften. Das doppelt Chlorspiroyl besitzt eine rothe Farbe und die Consistenz von einem fetten Oele. Es besitzt einen stechenden, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch. Bei + 25° ist es vollkommen flüssig. In Kali löst sich das doppelt Chlorspiroyl mit dunkelrother Farbe auf. Die Verbindung mit Baryt ist in Wasser schwer löslich; die Lösung besitzt eine weinrothe Farbe. Das Chlorspiroyl löst sich leicht in Aether und Weingeist, aber schwierig in Wasser. Vielleicht ist das doppelt Chlorspiroyl auch ein Gemenge von $C_{13} H_9 O_4 Chl_3 + C_{13} H_6 O_4 Chl_6$.

Bromspiroylsäure.

$C_{13} H_{10} O_4 Br_2$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 195,08. $O = 100$. 2434,35.
100 Theile C 40,34. H 2,56. O 16,42. Br 40,18.
Gefunden wurde: C 40,49. H 2,80. O 15,79. Br 40,92.

Bildung. Ist bereits angegeben.

Darstellung. Brom wird in Gasgestalt sehr langsam über trockne Spiräasäure geleitet, wobei sie sich in eine weisse krystallinische Masse verwandelt.

Eigenschaften. (S. 238.) Sie ist in Weingeist und Aether löslich, und kann durch Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten werden. In Wasser ist sie unlöslich; sie schmilzt unter 100° und verflüchtigt sich unzersetzt.

Zersetzungen. Wird Bromspiroylsäure mit einer wässerigen Auflösung von Brom geschüttelt, so verwandelt sie sich, wenn nicht Brom im Ueberschuss vorhanden ist, in anderthalb Bromspiroylsäure.

	2 At. Bromspiroylsäure	$C_{26} H_{20} O_8 B_4$
	2 » Brom	B_4
		$C_{26} H_{20} O_8 B_8$
bilden:		
	2 » anderthalb Bromspiroylsäure	$C_{26} H_{18} O_8 B_6$
	1 » Bromwasserstoffsäure . . .	$H_2 \quad B_2$
		$C_{26} H_{20} O_8 B_8$

Verbindungen. Die Bromspiroylsäure verbindet sich mit den Salzbasen zu meistens intensiv gelb gefärbten, in Wasser schwer löslichen Salzen. Beim Erhitzen zeigen sie dieselben Verhältnisse, wie die chlorspiroylsauren Salze. Das Barytsalz besteht aus: $C_{13} H_{10} O_4 Br_2 + BO$.

Anderthalb Bromspiroylsäure.

$C_{13} H_9 O_4 Br_3$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 233,77. $O = 100$. 2917,26.
100 Theile C 34,08. H 1,92. O 13,71. B 50,29.
Gefunden wurde: C 33,45. H 1,98. O 12,61. B 51,69.

Darstellung und Eigenschaften. Am einfachsten und am reinsten wird die Verbindung erhalten, wenn zu einer wässerigen Lösung der Spiräasäure nach und nach eine gleichfalls wässerige Lösung von Brom so lange gesetzt wird, als noch dessen Farbe verschwindet. Die Verbindung scheidet sich in weissen Flocken ab. Sie schmilzt viel leichter als die vorhergehende Verbindung zu einem gelben Oele, und verflüchtigt sich bei stärkerer Hitze. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelblich weissen, krystallinischen Masse. Sie ist in Aether und Weingeist löslich; aber unlöslich in Wasser.

Zersetzungen. Wird die anderthalb Chlorspiroylsäure längere Zeit mit Brom behandelt, so wird sie zersetzt und in eine Verbindung übergeführt, welche sich durch einen grössern Bromgehalt auszeichnet. Diese neue Verbindung ist in Weingeist und Aether schwer löslich, welches Verhalten benutzt werden kann, um sie von noch anhängender Chlorspiroylsäure zu trennen. Diese neue Verbindung gab C 19,21 Kohlenstoff und 67,12 Brom.

Verbindungen. Anderthalb Chlorspiroylsäure bildet mit den Salzbasen gelb gefärbte Verbindungen, welche in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen dieselbe Erscheinung, wie die vorhergehende Verbindung, zeigen. Das Barytsalz enthält auf 1 At. Säure 1 At. Basis.

Nitrospiroylsäure.

$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_8$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 162,88. $O = 100$. 2033,09.

100 Theile N 8,71. C 48,90. H 3,07. O 39,32.

Gefunden wurde: N 8,43. C 49,16. H 3,42. O 38,99.

	1 At. organische Substanz . .	$C_{13}\,H_{10}\,O_3$
	+ 1 » Salpetersäure	$N_2\quad O_5$
		$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_8$
oder:		
	1 » organische Substanz . .	$C_{13}\,H_{10}\,O_4$
	+ 1 » salpetrige Salpetersäure	$N_2\quad O_4$
		$N_2\,C_{13}\,H_{10}\,O_8$.

Darstellung. Nicht sehr starke Salpetersäure wird mit Spiräasäure zusammengebracht und die Mischung mässig erwärmt. Beide Stoffe verbinden sich mit einander ohne die geringste Spur einer Gasentwicklung. Beim Erkalten erstarrt die ölartige Verbindung zu einer gelblich krystallinischen Masse. Um sie von aller Salpetersäure zu reinigen, wird sie mit Wasser wohl ausgewaschen, in Weingeist gelöst uud aus der alkoholischen Lösung durch Verdünnen mit Wasser niedergeschlagen.

Eigenschaften. Die Nitrospiroylsäure schmilzt schon weit unter 100⁰ und lässt sich, vorsichtig erhitzt, unzersetzt verflüchtigen. Beim Erkalten krystallisirt sie in Nadeln. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Mit den Salzbasen giebt sie Salze, welche beim Erhitzen explodiren. Säuren scheiden die Nitrospiroylsäure aus ihren Verbindungen wieder unverändert aus. Das Barytsalz besteht aus gleichen Atomen Säure und Basis. Das Bleisalz enthält auf 1 At. Säure 9 At. Basis.

Betrachtungen über die Natur der Spiräasäure.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dass fast alle organische Säuren, selbst solche, welche sich durch einen grossen Gehalt an Wasserstoff auszeichnen, durch Chlor nicht zersetzt werden; z. B. die Benzoesäure, Baldriansäure, Bernsteinsäure etc., was deutlich zeigt, dass der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff so innig vereinigt ist, dass er der grossen Verwandtschaft zum Chlor nicht folgen kann; die Hydrate der organischen Säuren verhalten sich in dieser Beziehung wie die Hydrate der unorganischen Säuren, welche grösstentheils der Einwirkung des Chlors widerstehen. Dagegen werden alle Wasserstoffsäuren durch Chlor zersetzt. Die Zersetzung ist aber verschieden bei den Säuren mit einfachem und

bei den mit zusammengesetztem Radicale; bei den erstern wird im Anfang das Radical im reinen Zustande abgeschieden, während bei den letztern das Radical augenblicklich mit dem Chlor sich verbindet. So entsteht bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Chlor, Chlorwasserstoff und Schwefel, und nur bei Ueberschuss von Chlor wird Chlorschwefel gebildet. Wird aber Cyanwasserstoffsäure durch Chlor zerlegt, so entsteht schon im ersten Momente Chlorwasserstoff und Chlorcyan. In der Blausäure ist das Cyan das saure Prinzip, welches über die basische Natur des Wasserstoffs überwiegend ist. Die sauren Eigenschaften des Cyans sind aber in Vergleich mit denen des Chlors so unbedeutend, dass es gegen das Chlor sich basisch verhält. Im Chlorcyan und in der Chlorwasserstoffsäure verhalten sich also Cyan und Wasserstoff basisch, und die sauren Eigenschaften beider Verbindungen werden durch die überwiegend saure Natur des Chlors bestimmt. Aehnlich dem Chlorcyan verhält sich Brom- und Jodcyan. Chlorcyan wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (S. 263), Jodcyan nicht; es bildet aber mit den Basen Salze, aus welchen es wieder unverändert abgeschieden werden kann. Obgleich Chlor und Wasserstoff mit Cyan Verbindungen bilden können, welche sich entsprechen, so versteht sich doch von selbst, dass sich dieses nur auf die Atomverhältnisse, aber nicht auf den chemischen Charakter der Verbindung beziehen kann. Wird nun das Verhalten der Spiräasäure zum Chlor und Brom berücksichtigt, so muss augenblicklich die leichte Zersetzbarkeit auffallen; in demselben Momente, in dem Chlorwasserstoffsäure gebildet wird, entsteht Chlorspiroylsäure. In der letztern sind H_2 der Spiräasäure durch Chl_2 vertreten. Dieselbe Verbindung, welche in der Chlorspiroylsäure mit dem Chlor verbunden ist, ist auch in den Salzen der Spiräasäure enthalten. Die Chlorspiroylsäure besitzt saure Eigenschaften, ähnlich dem Jodcyan. Eine Vergleichung der Spiräasäure mit der Blausäure wird daher in jeder Beziehung gerechtfertigt. Diese Vergleichung setzt aber voraus, dass die Spiräasäure eine Wasserstoffsäure sei, welche nun nach der angegebenen Zusammensetzung mit

$$C_{13}\,H_{10}\,O_4 + H_2$$

bezeichnet werden muss. Wird die Verbindung $C_{13}\,H_{10}\,O_4$ Spiroyl genannt, so ist die Spiräasäure Spiroylwasserstoffsäure. Das Spiroyl verhält sich zum Wasserstoff sauer und übersättigt die basischen Eigenschaften desselben. Wird aber Spiroylwasserstoff mit Chlor in Berührung gebracht, so verhält sich sowohl Spiroyl wie Wasserstoff basisch gegen das Chlor; es entsteht neben der Chlorwasserstoffsäure noch Chlorspiroylsäure, welche ihre sauren Eigenschaften dem Chlor verdankt, ebenso wie die Chlorwasserstoffsäure.

Das Spiroyl verhält sich zum Chlor, wie der Sauerstoff in der Chlorsäure; und die Salze der Chlorspiroylsäure können, wenn noch auf die Sauerstoffatome Rücksicht genommen wird, in gewisser Beziehung als Sauerstoffsalze angesehen werden.

Aus dieser Ansicht folgt ferner, dass die neutralen spiräasauren Salze als Spiroylmetalle betrachtet werden müssen. Die Reihe der Spiroylverbindungen ist nach dieser Theorie:

Spiroylwasserstoff . .	$C_{13}\ H_{10}\ O_4 + H_2$
Chlorspiroylsäure . .	$C_{13}\ H_{10}\ O_4 + Chl_2$
Bromspiroylsäure . .	$C_{13}\ H_{10}\ O_4 + Br_2$
Nitrospiroylsäure . .	$C_{13}\ H_{10}\ O_4 + N_2\ O_4$
Spiroylmetäll	$C_{13}\ H_{10}\ O_4 + X$.

Das Aethyl ist ein organisches Radical, welches in allen Beziehungen die Rolle einer einfachen Substanz übernimmt. Wird demselben H_4 entzogen, so entsteht daraus das Acetyl, und durch Verlust von H_6 geht es in Formyl über. (S. 468 u. 500.) Diess Verhalten zeigt, dass ein organisches zusammengesetztes Radical, was die Beständigkeit anbetrifft, nicht mit einem Elementarstoff verwechselt werden darf. Wegen seiner Zusammengesetztheit wird es stets einer Zersetzung unterworfen werden können. Nur in seinen Verbindungen darf auf die Zusammensetzung keine Rücksicht genommen werden; Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind dann gewissermassen zu einem einzigen Körper vereinigt. Im Aldehyd findet sich das Radical des Acetyls. Durch Zersetzung des Aldehyds mittelst Chlor wird Chloral gebildet. (S. 474.) Das doppelt Chlorspiroyl, das anderthalb Bromspiroyl etc., verhalten sich zum Spiroylwasserstoff wie Chloral zum Weingeist. Aus den Verbindungs- und Zersetzungsverhältnissen der Spiräasäure geht also hervor, dass die Annahme von einem zusammengesetzten Radical-Spiroyl nicht als ungereimt verworfen werden darf. Dass jedoch die Spiräasäure als das Hydrat einer Sauerstoffsäure $= C_{13}\,H_{10}\ O_3 + HO$ betrachtet werden kann, versteht sich von selbst; jedenfalls ist aber die Bildung der Chlorspiroylsäure nicht so leicht nach dieser Ansicht zu erklären, als nach der vorigen. Uebrigens gilt in Beziehung auf die Zusammensetzung der Spiräasäure das Meiste, was S. 194 — 199 gesagt worden ist.

Caffein. (S. 244.) Die Untersuchungen von *Mulder*, nach welchen die bereits angeführte Ansicht, dass dasselbe cyanigsaurer Aether sei, bestätigt wird, werden beim Thein angegeben werden.

Harnsäure. S. 283 ist angegeben worden, dass die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einer organischen Substanz $= N_4\ C_8\ O_4$ angesehen werden könne, und die Zersetzung der

Harnsäure durch Bleisuperoxyd hat gezeigt, dass der Harnstoff wahrscheinlich schon in derselben vorhanden ist. *Liebig* und *Wöhler* haben ihre bereits schon erwähnte Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harnsäure in den Annal. der Pharm. XXVI. 241—340 bekannt gemacht, wodurch diese Ansicht noch mehr bestätigt wurde. Sie nennen die Verbindung $N_4\ C_8\ O_4$, welche als ein Cyankohlenoxyd (S. 284.) angesehen werden kann, Uril, und betrachten demnach die Harnsäure als eine Verbindung von Uril mit Harnstoff. Dass das Uril mit Sauerstoff und Wasser in Kleesäure und Allantoïn zerfallen kann, ist ebenfalls S. 284 angegeben. Die Bestandtheile von Kleesäure, Allantoïn und Wasser können sich zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sie Alloxan nennen, vereinigen; ebenso können die Bestandtheile von Kleesäure und Harnstoff einen neuen Körper bilden, welcher den Namen Oxalursäure erhalten hat. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass bei Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure Alloxan und Oxalursäure gebildet werden können; im erstern Falle muss also Harnstoff, im letztern Allantoïn frei werden, welche aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit die Veranlassung zu neuen Produkten geben.

Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure.

1) Wird zu Salpetersäure von 1,45 — 1,5 spez. Gewicht nach und nach die Hälfte ihres Gewichts Harnsäure gemischt, und dabei jede Erwärmung vermieden, so entwickelt sich Kohlensäure und Stickgas zu gleichen Raumverhältnissen und es bleibt Alloxan zurück. Das Alloxan entsteht durch Zersetzung des Urils, und die Gase durch Zersetzung des Harnstoffs.

1 At. Uril		$N_4\ C_8\ O_4$ nehmen auf
aus der Salpetersäure		O_2
+ 4 At. Wasser		$H_8\ O_4$
= 1 » Alloxan		$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$.

Indem die Salpetersäure 2 At. Sauerstoff verliert, wird sie zu salpetriger Säure reducirt. Diese bildet mit dem Harnstoff sogleich salpetrigsaures Ammoniak ($N_2\ H_6 + N_2\ O_3 + H_2O$) und freie Cyansäure (S. 252). Salpetrigsaures Ammoniak zerfällt in 3 At. Wasser und 2 At. Stickstoff, und die Cyansäure giebt mit den gebildeten 3 At. Wasser 1 At. Ammoniak und 2 At. Kohlensäure (S. 250). Das Ammoniak bildet mit einem Ueberschuss von Salpetersäure salpetersaures Ammoniak.

	1 At. Harnstoff . . .	$N_4\,C_2\,H_8\,O_2$
+	1 » salpetrige Säure .	$N_2\quad O_3$
		$N_6\,C_2\,H_8\,O_5$

zerfallen zuletzt in:

2 At. Stickstoff . . .	N_4
2 » Kohlensäure . .	$C_2\quad O_4$
1 » Ammoniak . . .	$N_2\quad H_6$
1 » Wasser	$H_2\,O$
	$N_6\,C_2\,H_8\,O_5$.

2) Wird statt concentrirter Salpetersäure verdünnte angewandt, so treten ähnliche Erscheinungen ein, wie bei Anwendung der concentrirten Säure; es verbindet sich mit dem Uril nur 1 At. Sauerstoff, aber 5 At. Wasser, wodurch das Alloxantin gebildet wird. Indem die Salpetersäure 1 At. Sauerstoff verliert, wird sie zu salpetriger Salpetersäure reducirt. Die salpetrige Säure zersetzt sich mit der Hälfte des abgeschiedenen Harnstoffs auf die angegebene Weise; die andere Hälfte entgeht der Zersetzung. Neben Alloxantin entstehen daher Kohlensäure, Stickstoffgas, salpetersaures Ammoniak und Harnstoff.

	1 At. Uril	$N_4\,C_8\quad O_4$
	1 » Sauerstoff . . .	O
	5 » Wasser . . .	$H_{10}\,O_5$
=	1 » Alloxantin . .	$N_4\,C_8\,H_{10}\,O_{10}$.

3) Wird 1 Thl. Harnsäure in 8 Thl. mässig concentrirter Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung nach vollendeter Gasentwicklung abgedampft, so werden bei einem gewissen Punkte der Concentration Krystalle erhalten von Parabansäure.

Nimmt	1 At. Uril	$N_4\,C_8\,O_4$ auf
	aus der Salpetersäure	O_4
		$N_4\,C_8\,O_8$

so entstehen:

1 At. Parabansäure .	$N_4\,C_6\,O_4$
2 » Kohlensäure . .	$C_2\,O_4$
	$N_4\,C_8\,O_8$.

4) Wird die Auflösung der Salpetersäure in Harnsäure mit Ammoniak übersättigt und abgedampft, so entsteht oxalursaures Ammoniak. Hier muss angenommen werden, dass 1 At. Uril, 3 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff sich zu 2 At. Kleesäure und 1 At. Allantoïn vereinigen, und dass die Bestandtheile der Kleesäure mit denen des Harnstoffs sich zu Oxalursäure verbinden.

1 At. Harnstoff	. .	$N_4\ C_2\ H_8\ O_2$
+ 2 » Kleesäure	. .	$C_4\ \ O_6$
= 1 » Oxalursäure	.	$N_4\ C_6\ H_8\ O_8$.

Alloxan.

Erythrische Säure von Brugnatelli.

Wasserfrei $N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 161,42. $O = 100$. 2815,478.
100 Theile N 17,55. C 30,34. H 2,47. O 49,64.

1 At. Uril	. . .	$N_4\ C_8\ \ O_4$
2 » Sauerstoff	.	O_2
4 » Wasser	. .	$H_8\ O_4$
= 1 » Alloxan	. .	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$.

Aus der wässerigen Auflösung krystallisirt enthält das Alloxan 6 At. Wasser.

Bildung. Ist bereits angegeben. (S. Alloxantin.)

Darstellung und Eigenschaften. Die Krystalle, welche nach der Zersetzung der Harnsäure durch concentrirte Salpetersäure zurückbleiben, werden mittelst Löschpapier von der Mutterlauge befreit. Das weisse trockne Pulver krystallisirt aus der wässerigen Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur in Verbindung mit 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur im wasserfreien Zustande. Die Krystallform ist in beiden Fällen verschieden. Die wasserhaltigen Krystalle werden an der Luft undurchsichtig. Das Alloxan ist in Wasser leicht löslich. Die Auflösung färbt die Haut purpurroth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lakmus, bildet aber mit den Salzbasen keine Salze.

Zersetzungen. 1) Wird eine wässerige Lösung von Alloxan mit Bleisuperoxyd behandelt, so zerfällt es durch Oxydation in Harnstoff und Kohlensäure, welche mit dem Bleioxyd verbunden bleibt.

Treten zu	1 At. Alloxan	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$	hinzu
	4 » Sauerstoff . . .	O_4	
		$N_4\ C_8\ H_8\ O_{14}$	
so entstehen:			
	1 » Harnstoff . . .	$N_4\ C_2\ H_8\ O_2$	
	6 » Kohlensäure . .	$C_6\ \ O_{12}$	
		$N_4\ C_8\ H_8\ O_{14}$.	

2) Wird in eine kochende Lösung von Alloxan so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis keine Einwirkung mehr beobachtet wird, so scheidet sich Schwefel ab, und zugleich entsteht eine neue Säure,

welche 2 At. Sauerstoff weniger enthält, als das Alloxan. Es werden also durch den Wasserstoff die beiden Atome Sauerstoff in Wasser verwandelt, welche bei der Bildung des Alloxans vom Uril aufgenommen worden sind.

	1 At.	Alloxan	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$
	+ 2 »	Wasserstoff . .	H_4
			$N_4\ C_8\ H_{12}\ O_{10}$
bilden:			
	1 »	Dialursäure . .	$N_4\ C_8\ H_8\ O_8$
	2 »	Wasser	$H_4\ O_2$
			$N_4\ C_8\ H_{12}\ O_{10}$.

3) Wird eine gesättigte Auflösung von Alloxan mit schwefliger Säure vermischt, so verschwindet sogleich der Geruch der letztern. Wird die Auflösung abgedampft, so entstehen grosse Krystalle, welche kein Alloxan sind. Wird die mit schwefliger Säure im Ueberschuss versetzte Alloxanlösung mit Ammoniak gesättigt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein in glänzenden, dünnen Blättchen krystallisirter Körper aus von thionursaurem Ammoniak.

	1 At.	Alloxan	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$
	1 »	Ammoniak . . .	$N_2\ H_6$
	2 »	schweflige Säure	$O_4\ S_2$
			$N_6\ C_8\ H_{14}\ O_{14}\ S_2$
bilden:			
	1 »	Thionursäure . .	$N_6\ C_8\ H_{10}\ O_{12}\ S_2$
	2 »	Wasser	$H_4\ O_2$
	= 1 »	kryst. Thionursäure	$N_6\ C_8\ H_{14}\ O_{14}\ S_2$.

4) Werden die wasserfreien Krystalle des Alloxans in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst, so findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt; es scheidet sich Alloxantin aus, und in der Auflösung bleibt saures kleesaures Ammoniak. Die Zersetzung besteht darin, dass das Alloxan in Kleesäure, Oxalursäure und Alloxantin zerfällt. Die Oxalursäure wird dann in der Wärme durch die vorhandene Salzsäure in Kleesäure und cyansaures Ammoniak zersetzt, welches bei Gegenwart von Salzsäure in doppelt kohlensaures Ammoniak zerfällt.

	2 At.	Alloxan	$N_8\ C_{16}\ H_{16}\ O_{20}$
zerfallen in:			
	1 »	Kleesäure . . .	$C_2\ O_3$
	1 »	Oxalursäure . .	$N_4\ C_6\ H_6\ O_7$
	1 »	Alloxantin . . .	$N_4\ C_8\ H_{10}\ O_{10}$
			$N_8\ C_{16}\ H_{16}\ O_{20}$.

5) Wenn Alloxan mit Ammoniak vermischt wird, so färbt sich die Mischung bei gelindem Erwärmen gelb, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen gelblichen Gallerte, bestehend aus mykomelinsaurem Ammoniak.

	1 At. Alloxan	$N_4\,C_8\,H_8\,O_{10}$
	+ 2 » Ammoniak . . .	$N_4\quad H_{12}$
		$N_8\,C_8\,H_{20}\,O_{10}$
bilden:		
	1 » Mykomelinsäure .	$N_8\,C_8\,H_{10}\,O_5$
	5 » Wasser	$H_{10}\,O_5$
		$N_8\,C_8\,H_{20}\,O_{10}$.

Wird Alloxan als eine Verbindung von Uriloxyd ($N_4\,C_8\,O_4 + O_2$) mit 4 At. Wasser betrachtet, so besteht die Bildung der Mykomelinsäure darin, dass 1 At. Sauerstoff des Uriloxyds an 1 At. Wasserstoff des Ammoniaks tritt; die Mykomelinsäure ist demnach die Amidverbindung des Uriloxyds.

Uriloxyd

$$\text{Mykomelinsäure}\left\{\begin{matrix} N_4\,C_8\,O_5 & + & O \\ N_4\quad H_{10} & + & H_2 \end{matrix}\right\}\text{Wasser}$$

2 Ammoniak

6) Alloxan mit fixen Alkalien behandelt verwandelt sich in Alloxansäure, welche im gewöhnlichen Zustande 2 At. Wasser enthält, welches durch Basen ersetzt werden kann.

	1 At. Alloxan	$N_4\,C_8\,H_8\,O_{10}$
zerfällt in:		
	1 » Alloxansäure . .	$N_4\,C_8\,H_4\,O_8$
	+ 2 » Wasser	$H_4\,O_2$
	= 1 » wasserhaltige Säure	$N_4\,C_8\,H_8\,O_{10}$.

Alloxansäure.

Für sich $N_4\,C_8\,H_4\,O_8$.

Krystallisirt $N_4\,C_8\,H_4\,O_8$ + aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 143,42. $O = 100$. 1790,51.

Darstellung. Zu einer warmen Auflösung von Alloxan wird nach und nach Barytwasser gesetzt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab von alloxansaurem Baryt. Durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure wird die Alloxansäure gewonnen.

Eigenschaften. Die Alloxansäure krystallisirt in harten Krystallen. Sie ist in Wasser löslich, besitzt einen stark sauren Geschmack und giebt Salze, welche 2 At. Basis enthalten.

Mesoxalsäure.

C_3 O_4. (?)

Für sich nicht bekannt.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 50,39. $O = 100$. 629,30.

100 Theile C O

Gefunden wurde im Bleisalz C 6,820 H 0,182 O 12,22 PlO 80,77, woraus sich auch die Formel C_6 H_2 O_9 berechnen lässt.

Bildung. Alloxansaurer Baryt wird in warmem Wasser gelöst, und die gesättigte Auflösung bis zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit entsteht plötzlich ein Niederschlag von mesoxalsaurem Baryt unter Entwicklung von etwas Kohlensäure, und in der Auflösung befindet sich Harnstoff. Die Mesoxalsäure entsteht ferner, wenn zu einer kochenden Auflösung von essigsaurem Bleioxyd eine Alloxanlösung tropfenweise gesetzt wird. Es fällt mesoxalsaures Bleioxyd zu Boden, während Harnstoff in der Lösung bleibt.

	1 At. Alloxansäurehydrat	N_4 C_8 H_8 O_{10}
zerfällt in:		
	1 » Harnstoff	N_4 C_2 H_8 O_2
	2 » Mesoxalsäure (?) .	C_6 O_8
		N_4 C_8 H_8 O_{10}.

Dialursäure.

N_4 C_8 H_8 O_8.

Für sich nicht bekannt.

1 At. Uril		N_4 C_8 O_4
+ 4 » Wasser	. . .	H_8 O_4
= 1 » Dialursäure	. .	N_4 C_8 H_8 O_8

Bildung. 1) Durch Zersetzung einer kochenden Alloxanlösung durch Schwefelwasserstoff. Nach der Zersetzung wird durch Sättigen der vorhandenen Flüssigkeit das Ammoniaksalz gewonnen.

2) Dialursaures Ammoniak wird ferner gewonnen, wenn zu einer Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt wird. Das Ammoniaksalz wird beim Trocknen gewöhnlich rosenroth und bei + 100° blutroth. In heissem Wasser ist es löslich. Die Auflösung fällt Barytsalz weiss. Silbersalze werden augenblicklich reducirt.

Thionursäure.

In Verbindung mit Salzbasen N_6 C_8 H_{10} O_{12} S_2.

Für sich N_6 C_8 H_{10} O_{12} S_2 + 2 aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 224,85. $O = 100$. 2807,32.

100 Theile N 18,93. C 21,78. H 2,22. O 21,37. SO_3 35,70.

1 At. organische Substanz		$N_6\, C_8\, H_{10}\, O_6$
+ 2 » Schwefelsäure	. .	$O_6\, S_2$
= 1 » Thionursäure .	. .	$N_6\, C_8\, H_{10}\, O_{12}\, S_2$.

Bildung. (S. 612.)

Darstellung. Thionursaures Ammoniak wird in heissem Wasser gelöst und mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Der Niederschlag von thionursaurem Bleioxyd wird ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Eigenschaften. Sie krystallisirt ohne deutliche Form, röthet stark Lakmus und besitzt einen stark sauren Geschmack.

Zersetzungen. Wird die wässerige Auflösung der Thionursäure einige Zeit gekocht, so zerfällt sie in Schwefelsäure und in Uramil.

1 At. Thionursäure . . $N_6\, C_8\, H_{10}\, O_6 + 2SO_3$

zerfällt in:

1 At. Uramil	$N_6\, C_8\, H_{10}\, O_6$	
2 » Schwefelsäure . .		$2SO_3$
	$N_6\, C_8\, H_{10}\, O_6 + 2SO_3$.	

Nach dieser Zersetzung könnte die Thionursäure als Uramilschwefelsäure betrachtet werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in der Thionursäure nicht schon gebildete Schwefelsäure vorhanden ist, sondern dass dieselbe erst beim Kochen erzeugt wird, indem die schweflige Säure der organischen Verbindung 2 At. Sauerstoff entzieht. Die Thionursäure kann nämlich als bestehend aus Alloxan, schwefliger Säure und Ammoniak, und das Alloxan als ein Oxyd von Uril + Wasser betrachtet werden. (S. 609.) Die Bildung des Uramils würde dann darin bestehen, dass die schweflige Säure dem Alloxan 2 At. Sauerstoff entziehe, und das reducirte Uril mit dem Ammoniak und Wasser das Uramil darstelle.

Das Ammoniaksalz der Thionursäure stellt im getrockneten Zustande eine schöne, höchst perlmutterglänzende Masse von dünnen Krystallschuppen dar.

Mykomelinsäure.

$N_8\, C_8\, H_{10}\, O_5$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 150,80. $O = 100$. 1882,04.

100 Theile N 37,62. C 32,49. H 3,31. O 26,58.

Bildung. (S. 613.)

Darstellung. Mykomelinsaures Ammoniak wird in heissem Wasser gelöst, und der Lösung ein Uebermaass von Schwefelsäure zugesetzt. Die Mykomelinsäure scheidet sich sogleich in Gestalt einer Gallerte ab, welche nach dem Trocknen ein gelbes, poröses Pulver darstellt.

Eigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich. Sie röthet Lakmus, löst sich in Ammoniak und Alkalien, bildet aber keine krystallisirbaren Salze. Das Silbersalz wird erhalten durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mittelst salpetersaurem Silberoxyd. Es bildet gelbe Flocken. Wird das Silbersalz erhitzt, so entsteht cyansaures Ammoniak, welches sich in Harnstoff umwandelt.

Alloxantin.

Uroxin. Fritsche. (Journ. für prakt. Chemie XIV. 337.)

N_4 C_8 H_{10} O_{10}.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 162,42. $O = 100$. 2027,95.

100 Theile N 17,46. C 30,16. H 3,06. O 49,32.

Bildung. 1) Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure. (S. 610.) 2) Alloxantin wird ferner gebildet, wenn 1 At. Wasserstoff mit Alloxan sich verbindet: a) wenn in eine wässerige kalte Auflösung von Alloxan Schwefelwasserstoff geleitet wird, unter Abscheidung von Schwefel; b) wenn in dieselbe Zink und Salzsäure gebracht werden; c) ebenso schlägt einfach Chlorzinn aus einer Alloxanlösung sogleich Alloxantin nieder.

1 At.	Alloxan . . .	N_4 C_8 H_8 O_{10}
+ 1 »	Wasserstoff . .	H_2
= 1 »	Alloxantin . .	N_4 C_8 H_{10} O_{10}.

Eigenschaften. Das Alloxantin ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus der heissen Lösung krystallisirt es in kleinen Krystallen, welche sich in Ammoniak-haltiger Luft roth färben. Es röthet Lakmus, besitzt aber sonst keine Charaktere einer Säure. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, das es mit Barytwasser einen schönen veilchenblauen Niederschlag bildet, der beim Erhitzen weiss wird und wieder verschwindet.

Zersetzungen. 1) Wird zu einer Auflösung von Alloxantin in kochendem Wasser tropfenweise Salpetersäure gesetzt, so verwandelt sich dasselbe vollständig in Alloxan. Das Gleiche wird durch selenige Säure und salpetersaures Silberoxyd hervorgebracht.

2) Verdunstet die ammoniakalische Auflösung bei Zutritt der atmosphärischen Luft, und wird der Rückstand abermals in Ammoniak gelöst und von Neuem verdunstet, so bleibt reines oxalursaures Ammoniak zurück.

3 At.	Alloxantin . .	N_{12} C_{24} H_{30} O_{30}
7 »	Sauerstoff . . .	O_7
6 »	Ammoniak . .	N_{12} H_{36}
		N_{24} C_{24} H_{66} O_{37}

bilden:

4 At. Oxalursäure . .	$N_{16}\ C_{24}\ H_{32}\ O_{32}$	
4 » Ammoniak . . .	$N_8\ H_{24}$	
5 » Wasser	$H_{10}\ O_5$	
	$N_{24}\ C_{24}\ H_{66}\ O_{37}$.	

3) Wird eine heisse Auflösung von Alloxantin in luftfreiem Wasser mit einer Salmiaklösung, aus welcher gleichfalls durch Kochen die Luft entfernt worden ist, vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich purpurroth; die Röthung verschwindet aber sogleich beinahe vollständig, es fällt Uramil zu Boden und in der Auflösung befinden sich Alloxan und freie Salzsäure.

2 At. Alloxantin . .	$N_8\ C_{16}\ H_{20}\ O_{20}$
1 » Salmiak . . .	$N_2\ H_8\ Chl_2$
	$N_{10}\ C_{16}\ H_{28}\ O_{20}\ Chl_2$

zerfallen in:

1 » Uramil	$N_6\ C_8\ H_{10}\ O_6$
1 » Alloxan . . .	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$
1 » Salzsäure . . .	$H_2\ Chl_2$
4 » Wasser . . .	$H_8\ O_4$
	$N_{10}\ C_{16}\ H_{28}\ O_{20}\ Chl_2$.

Aehnlich dem Salmiak verhalten sich auch andere Ammoniaksalze und reines Ammoniak.

4) Alloxantin verhält sich gegen Bleisuperoxyd genau wie Alloxan.

5) Wird eine Auflösung von Alloxantin mit Silberoxyd erwärmt, so bildet sich unter Fällung von metallischem Silber und Gasentwicklung oxalursaures Silberoxyd.

Obgleich Alloxan leicht in Alloxantin und das letztere in Alloxan verwandelt werden kann, so scheint doch aus dem Verhalten der schwefligen Säure zum Alloxan (S. 612) hervorzugehen, dass Alloxantin nicht als eine Wasserstoffverbindung des Alloxans angesehen werden kann.

Parabansäure.

$N_4\ C_6\ O_4$.

Krystallisirt $N_4\ C_6\ O_4 + 2$ aq.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 97,16. $O = 100$. 1212,72.

100 Theile N 29,20. C 37,81. O 32,99.

Bildung und Darstellung. (S. 610.)

Eigenschaften. Die Parabansäure bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Prismen von sehr saurem Geschmack. Die Krystalle

verlieren bei 100° kein Wasser; in höherer Temperatur schmelzen sie, wobei ein Theil unzersetzt sublimirt; ein anderer zersetzt sich unter Entwicklung von Blausäure.

Das Silbersalz enthält 2 At. Silberoxyd auf 1 At. wasserfreie Säure; es ist in Wasser unlöslich. Die Salze der Parabansäure mit löslichen Basen gehen beim gelindesten Erwärmen in oxalursaure Salze über.

	1 At.	Parabansäure . . .	$N_4\,C_6\,O_4$
+	4 »	Wasser	$H_8\,O_4$
=	1 »	kryst. Oxalursäure .	$O_4\,C_6\,H_8\,O_8$.

Oxalursäure.

Wasserfrei $N_4\,C_6\,H_6\,O_7$.
Krystallisirt $N_4\,C_6\,H_6\,O_7$ + aq.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 124,16. $O = 100$. 1550,13.
100 Theile N 22,84. C 29,59. H 2,41. O 45,16.

Bildung. (S. 611.)

Darstellung. Oxalursaures Ammoniak (S. 616) wird in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure vermischt und dann so schnell als möglich abgekühlt. Die Oxalursäure setzt sich dann in Gestalt eines krystallinischen Pulvers zu Boden.

Eigenschaften. Sie ist in Wasser schwer löslich. Die Auflösung besitzt einen sauren Geschmack und neutralisirt die Basen vollständig.

Die Auflösung von neutralem oxalursaurem Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen gelatinösen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löst. Aus der Lösung bilden sich beim Erkalten Krystalle von Silbersalz.

Wird die Säure mit Wasser lange Zeit gekocht, so zerfällt sie in Kleesäure und Harnstoff.

	1 At.	Oxalursäure . . .	$N_4\,C_6\,H_8\,O_8$
zerfällt in:			
	1 »	Harnstoff	$N_4\,C_2\,H_8\,O_2$
	2 »	Kleesäure	$C_4\,O_6$
			$N_4\,C_6\,H_8\,O_8$.

Uramil.

$N_6\,C_8\,H_{10}\,O_6$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 144,61. $O = 100$. 1804,99.
100 Tkeile N 29,43. C 33,87. H 3,45. O 33,25.

1 At. Uril		$N_4\ C_8\ \ O_4$
1 » Ammoniak	. . .	$N_2\ \ H_6$
2 » Wasser		$H_4\ O_2$
= 1 » Uramil		$N_6\ C_8\ H_{10}\ O_6$

Bildung. 1) Durch Zersetzung der Thionursäure. (S. 615.) 2) Bei der Zersetzung des Alloxantin durch Ammoniak. (S. 617.)

Darstellung. Eine gesättigte Auflösung von thionursaurem Ammoniak in Wasser wird bis zum Sieden erhitzt, dann eine entsprechende Menge Salzsäure hinzugesetzt, und die Mischung einige Augenblicke im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Uramil in harten glänzenden Nadeln ab.

Eigenschaften. Atlasglänzend, in heissem Wasser unlöslich. Das Uramil löst sich in Ammoniak und wird durch Säuren unverändert niedergeschlagen.

Zersetzungen. 1) Wird Uramil mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erwärmt, so entsteht unter Reduction der Oxyde Murexyd und Alloxan oder Alloxansäure.

3 At. Uramil	. .	$N_{12}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{12}$
3 » Sauerstoff	.	O_3
		$N_{12}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{15}$.
bilden:		
1 » Murexid	. .	$N_{10}\ C_{12}\ H_{12}\ O_8$
½ » Alloxan	. .	$N_2\ C_4\ H_4\ O_5$
2 » Wasser	. .	$H_4\ O_2$
		$N_{12}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{15}$.

2) Eine Auflösung von Uramil in Ammoniak, bei Zutritt der Luft abgedampft, verwandelt sich unter Absorption von Sauerstoff in Murexid und Wasser.

1½ At. Uramil	. . .	$N_9\ C_{12}\ H_{15}\ O_9$
½ » Ammoniak	. .	$N\ \ H_3$
2 » Sauerstoff	. .	O_2
		$N_{10}\ C_{12}\ H_{18}\ O_{11}$
bilden:		
1 » Murexid	. . .	$N_{10}\ C_{12}\ H_{12}\ O_8$
3 » Wasser	. . .	$H_6\ O_3$
		$N_{10}\ C_{12}\ H_{18}\ O_{11}$.

3) Wird Uramil in Ammoniak gelöst und zu der Auflösung eine Lösung von Alloxan gesetzt, so entsteht Murexid und Dialursäure.

$1\frac{1}{2}$ At.	Uramil . . .	$N_9\ C_{12}\ H_{15}\ O_9$	
$\frac{1}{2}$ »	Ammoniak . .	$N\ \ H_3$	
1 »	Alloxan . . .	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$	
		$N_{14}\ C_{20}\ H_{26}\ O_{19}$.	

bilden:

1 »	Murexid . .	$N_{10}\ C_{12}\ H_{12}\ O_8$
1 »	Dialursäure .	$H_6\ O_3$
3 »	Wasser . . .	$H_6\ O_3$
		$N_{14}\ C_{20}\ H_{26}\ O_{19}$.

S. 613 ist gezeigt worden, dass Alloxan und Ammoniak sich wechselseitig in Mykomelinsäure umwandeln, und dass diese Säure als eine Amidverbindung des Uriloxyds angesehen werden kann, ndem das Alloxan seinen Sauerstoff theilweise an den Wasserstoff des Ammoniaks abgiebt. Ist aber zugleich Uramil zugegen, so giebt das Alloxan seinen Sauerstoff an jenes ab; es wird dadurch zu Uril reducirt, welches mit dem vorhandenen Wasser die Dialursäure bildet, während das Uramil in Murexid unter Aufnahme von Ammoniak übergeht. Das Murexid würde nach dieser Ansicht eine eigenthümliche Amidverbindung darstellen.

Da eine Auflösung von Harnsäure in Salpetersäure Alloxan und Alloxantin enthalten kann, und das letztere bei Anwesenheit von Ammoniak in Uramil und Alloxan übergeführt wird (S. 617), so ergiebt sich aus dem bereits Gesagten, dass, wenn eine Auflösung von Harnsäure mit Ammoniak gesättigt wird, sowohl bei abgehaltener Luft, als bei Zutritt derselben, Murexid entstehen kann.

Da ferner neben Murexid noch Alloxan entsteht, wenn das Uramil bei Abwesenheit von Ammoniak mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird, die Bildung des Alloxans aber nicht eintritt bei Anwesenheit von Ammoniak, so ergiebt sich von selbst, dass bei Darstellung des Murexids aus Uramil kleine Antheile Ammoniak zugegen sein müssen.

4) Wird das Uramil längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so liefert die Flüssigkeit nach dem Abdampfen Uramilsäure.

2 At.	Uramil . . .	$N_{12}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{12}$
— 1 »	Ammoniak .	$N_2\ \ H_6$
		$N_{10}\ C_{16}\ H_{14}\ O_{12}$
+ 3 »	Wasser . . .	$H_6\ O_3$
= 1 »	Uramilsäure .	$N_{10}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{15}$.

Ferner ist:

1 At. Uramil	. .	$N_6\ C_8\ H_{10}\ O_6$
— 1 » Ammoniak	.	$N_2\ \ \ \ H_6$
		$N_4\ C_8\ H_4\ O_6$
+ 2 » Wasser	. .	$H_4\ O_2$
= 1 » Dialursäure	.	$N_4\ C_8\ H_8\ O_8$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Uramil ohne Zersetzung auf.

5) Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Uramil in Alloxan.

Uramilsäure.

$N_{10}\ C_{18}\ H_{20}\ O_{15}$.
Im Silbersalz $N_{10}\ C_{16}\ H_{10}\ O_{10} + 5\,AgO$.
Für sich $N_{10}\ C_{16}\ H_{10}\ O_{10} + 5$ aq.
100 Theile N 23,71. C 32,76. H 3,34. O 40,19.

2 At. Uril		$N_8\ C_{16}\ \ \ \ O_8$
1 » Ammoniak	. .	$N_2\ \ \ \ H_6$
7 » Wasser	. . .	$H_{14}\ O_7$
= 1 » Uramilsäure	. .	$N_{10}\ C_{16}\ H_{20}\ O_{15}$.

Darstellung. Thionursaures Ammoniak wird in kaltem Wasser gelöst und, mit einer geringen Menge Schwefelsäure vermischt, bei gelinder Wärme abgedampft. Zuerst wird Uramil abgeschieden, welches dann in Uramilsäure übergeht. Bei zu wenig Schwefelsäure entsteht saures thionursaures Ammoniak, bei zuviel dimorphes Alloxantin.

Eigenschaften. Die Uramilsäure krystallisirt in Prismen von starkem Glasglanz, welche beim Trocknen eine rothe Farbe annehmen.

Zersetzungen. 1) Wird die Uramilsäure einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht, so verwandelt sie sich in dimorphes Alloxantin.

2) Salpetersäure zersetzt die Uramilsäure unter Entwicklung salpetriger Säure. Es entsteht eine neue krystallinische Substanz, welche Aehnlichkeit mit dem Harnoxyd hat.

Murexid.

Purpursaures Ammoniak. Prout.

$N_{10}\ C_{12}\ H_{12}\ O_8$.
Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 214,51. $O = 100$. 2677,3.
100 Theile N 33,06. C 34,26. H 2,79. O 29,89..

Darstellung. 1) Gleiche Theile Uramil und gewöhnliches rothes Quecksilberoxyd werden in 24 – 30 Thl. Wasser vertheilt.

Die Mischung wird, mit ein paar Tropfen Ammoniak vermischt, bis zum Sieden langsam erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine intensiv purpurrothe Farbe an; beim Siedpunkte ist sie undurchsichtig und erhält eine dickliche Beschaffenheit. Hat das Sieden einige Minuten gewährt, so wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Murexid in schönen Krystallen aus. Zusatz von kohlensaurem Ammoniak befördert die Abscheidung.

2) Uramil wird in Ammoniak gelöst und die Lösung bei Zutritt von Luft langsam verdunstet.

Eigenschaften. Die Krystalle des Murexyds sind kleine Prismen; zwei Flächen reflectiren grünes Licht; zugleich zeigen die anderen eine Einmischung von braun. Unter dem Mikroskope betrachtet sind die Krystalle mit granatrother Farbe durchsichtig. Zerrieben bildet es ein rothes Pulver, welches unter dem Polirstahl glänzend metallisch grün wird. In kaltem Wasser ist es wenig mit tief purpurrother Farbe löslich. Leichter löst es sich in kochendem Wasser; in Aether und Weingeist ist es unlöslich, und wenig löslich in einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak.

Zersetzungen. 1) Wird das Murexid in kochendem Wasser gelöst, und die Auflösung mit Salz- oder Schwefelsäure vermischt, so scheiden sich gelblich weisse, perlmutterglänzende Blättchen ab von Murexan. In der Auflösung befindet sich Ammoniak, Alloxan, Alloxantin und Harnstoff.

2 At.	Murexid	. .	$N_{20}\ C_{24}\ H_{24}\ O_{16}$
11 »	Wasser	. .	$H_{22}\ O_{11}$
			$N_{20}\ C_{24}\ H_{46}\ O_{27}$

können zerfallen in:

1 »	Alloxan	. .	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$
1 »	Alloxantin	.	$N_4\ C_8\ H_8\ O_{10}$
1 »	Murexan .	.	$N_4\ C_6\ H_8\ O_5$
1 »	Harnstoff	.	$N_4\ C_2\ H_8\ O_2$
2 »	Ammoniak	.	$N_4\ H_{12}$
			$N_{20}\ C_{24}\ H_{46}\ O_{27}$.

2) Wird durch eine concentrirte Auflösung von Murexid Schwefelwassertsoffgas geleitet, so wird sie augenblicklich entfärbt; es schlagen sich Blättchen von Murexan nieder, und in der Flüssigkeit befindet sich Alloxantin und Ammoniak.

3) Wird Murexid mit Kalilauge gekocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist, so schlägt Salzsäure Murexan nieder.

Murexan.

Purpursäure.

$N_4\ C_6\ H_8\ O_5$.

Atom-Gewicht $H_2 = 1$. 109,34. $O = 100$. 1362,6.

100 Theile N 25,97. C 33,64. H 3,66. O 36,73.

Bildung. (S. Murexid.)

Eigenschaften. Wird das Murexan in Kali gelöst und aus der Auflösung durch eine Säure gefällt, so erscheint es als sehr leichtes, seidenglänzendes Pulver, welches sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure löst. Auch in Alkalien ist es löslich, ohne dieselben zu sättigen.

Murexan löst sich, besonders im frisch gefällten Zustande, sehr leicht in wässerigem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Wird die Auflösung der Luft ausgesetzt, so wird Sauerstoff absorbirt, die Flüssigknit färbt sich roth und zuletzt schlägt sich Murexid nieder.

	2 At. Murexan . .	$N_8\ C_{12}\ H_{16}\ O_{10}$
	1 » Ammoniak .	$N_2\ H_6$
	3 » Sauerstoff .	O_3
		$N_{10}\ C_{12}\ H_{22}\ O_{13}$
bilden:		
	1 » Murexid . .	$N_{10}\ C_{12}\ H_{12}\ O_8$
	5 » Wasser . .	$H_{10}\ O_5$
		$N_{10}\ C_{12}\ H_{22}\ O_{13}$.

Wird die Auflösung des Murexans in Ammoniak reinem Sauerstoffgas ausgesetzt, so entsteht im Anfang Murexid, die rothe Farbe verschwindet aber schnell und zuletzt befindet sich oxalursaures Ammoniak in der Auflösung. In der Oxalursäure befinden sich 3 At. Sauerstoff mehr als im Murexan.

Wird Murexan in verdünnter heisser Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst, so entsteht unter Ammoniakentwicklung eine klare Lösung, welche schnell aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich purpurroth färbt. Nach einiger Zeit setzen sich Krystalle ab, welche viele Aehnlichkeit mit Murexid haben, nur härter sind und nach dem Erhitzen einen alkalischen Rückstand geben. Vielleicht sind die Krystalle Murexid, in welchen $N_2\ H_6$ mit KO vertreten sind.

Ueber die eigentliche Natur dieser Verbindungen lassen sich die verschiedenartigsten Relationen anstellen, was jedoch, um nicht zu weitläufig zu werden, dem Leser überlassen bleibt. *Liebig* und *Wöhler* betrachten das Murexid als eine eigenthümliche Amidverbindung. (S. 620.) Aehnlich dem Verhalten des Murexans ist das des Orcins bei seiner Umwandlung in Orcein.(S. 579.)

Uebersicht.

Uril	$N_4\ C_8\ O_4$.
Dialursäure . . .	$N_4\ C_8\ O_4 + H_8\ O_4$.
Uramil	$N_4\ C_8\ O_4 + H_4\ O_2 + N_2\ H_6$.
Uramilsäure . . .	$2\ N_4\ C_8\ O_4 + H_{14}\ O_7 + N_2\ H_6$.
Thionursäure . .	$N_4\ C_8\ O_4 + H_4\ O_2 + N_2\ H_6 + 2\ S\ O_3$.
Alloxantin . . .	$N_4\ C_8\ O_4 + O + H_{10}\ O_5$.
Alloxan	$N_4\ C_8\ O_4 + O_2 + H_8\ O_4$.
Alloxansäure . . .	$N_4\ C_8\ O_4 + O_2 + H_8\ O_4 + H_4\ O_2$.
Mykomelinsäure . .	$N_4\ C_8\ O_4 + O_2 - H_2\ O + N_2\ H_6$.
Murexid . . .	$1\frac{1}{2}\ N_4\ C_8\ O_4 + O_2 + 2\ N_2\ H_6$.
2 At. Murexan . . .	$1\frac{1}{2}\ N_4\ C_8\ O_4 + O_2 + 2\ N_2\ H_6 + H_4\ O_2$.
Parabansäure . .	$N_4\ C_8\ O_4 - C_2$.
Harnsäure	$N_4\ C_8\ O_4 + N_4\ C_2\ H_8\ O_2$.
Oxalursäure . . .	$2\ C_2\ O_3 + N_4\ C_2\ H_8\ O_2$.
Mesoxalsäure . . .	$C_3\ O_4$.
(Alloxansäure . .	$2\ C_3\ O_4 + N_4\ C_2\ H_8\ O_2$).

Benzoeschwefelsäure. (S. 208.) Die Formel ist nach *Mitscherlich* $C_{14}\ H_{10}\ O_3 + 2\ SO_3$. Nach neuern Untersuchungen soll sie Unterschwefelsäure enthalten.

Cyanäther. (S. 259.) Derselbe kann betrachtet werden als eine Verbindung von 2 At. Cyansäure, 1 At. Aether und 3 At. Wasser.

Stärkmehl. (S. 319.) Nach *Payen* besteht die Verbindung des Stärkmehls mit Bleioxyd bei 190° getrocknet aus $2\ PlO + C_{12}\ H_{18}\ O_9$. Demnach könnte die Formel für Stärkmehl $C_{12}\ H_{18}\ O_9$ + aq. sein. Dextrin verhält sich in seiner Verbindung mit Bleioxyd genau wie Stärkmehl; es würde demnach bei der Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin kein Wasser aufgenommen. (Annal. de chim. et de phys. Juli 1837. 225.)

Inulin, Moosstärke, Gummi, Pflanzenschleim sind nach *Muder* genau wie die Stärke zusammengesetzt, also entweder $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$ oder $C_{12}\ H_{18}\ O_9$ + aq.

Hefe. (S. 371.) Ueber die Natur der Hefe sind von *Kützing* (Journ. für prakt. Chemie XI. 385.) und von *Quevenne* (Journ. de Pharm. Jun. 1838. 265.) Versuche angestellt worden. Die mikroskopischen Untersuchungen stimmen mit denen von *Schwann* und *Cagniard-Latour* überein. Auf die Frage: wie bewirkt das Ferment die Gährung? wird fast das Gleiche gesagt, was bereits 373 — 375 angegeben ist.

Fuselöl der Kartoffeln. (S. 381.) *Cahours* hat durch Destillation des Oels mit Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff $= C_5\ H_{10}$ erhalten. Hieraus wird geschlossen, dass das Fuselöl ein Weingeist sei. (Compt. rend. VI. 656.)

Chloräthyl. (S. 462.) Ueber die Zersetzung des Chloräthyls durch Chlor wurden von *Laurent* Versuche angestellt (Annal. de chim. Mars 1837.), um der Substitutions-Theorie neue Stütze zu geben.

Chlorätherin. (S. 486.) Wird durch Chlorätherin längere Zeit Chlor geleitet, so entsteht aus $C_4\ H_8\ Chl_4$ eine Verbindung von $C_4\ H_4\ Chl_8 = C_4\ H_2\ Chl_6 + H_2\ Chl_2$, während Chlorwasserstoffsäure entweicht.

DRUCKFEHLER.

Seite	59	Zeile	11	von	unten	liess:	Kalksalz statt Kalisalz.
„	76	„	16	„	„	„	$3a - 6x - 8w$ statt $3a + 6x - 8w$.
„	81	„	11	„	„	„	$C_{15} H_{10} O_{11}$ statt $C_{15} H_6 O_{11}$.
„	114	„	6	„	oben	„	$(C_4 H_{12} As_2)$ statt $(C_4 H_{14} As_2)$.
„	142	„	15	„	unten	„	Stearinsäure statt Stearin.
„	152	„	19	„	oben	„	Weingeist statt Kali.
„	179	„	16	„	„	„	Cerin statt Cerain.
„	197	„	6	„	„	„	$C_2 H_6$ statt $C_2 O_6$.
„	199	„	12	„	unten	„	Kalk statt Kali.
„	231	„	15	„	„	„	$C_{12} H_{10} + C_2 O_2$ statt $C_{12} H_{10} + O_2$.
„	232	„	11	„	oben	„	$2 (C_{12} H_{12} + C_2 O_2)$ statt $(C_{12} H_{12} + C_2 O_2)$.
„	234	„	6	„	„	„	2 At. Bleioxyd statt 3 At. Bleioxyd.
„	234	„	12	„	„	„	$2 (C_{12} H_{12} + C_2 O_2)$ statt $(C_{12} H_{12} + C_2 O_2)$.
„	272	„	3	„	unten	„	Melon statt Melam.
„	345	„	11	„	„	„	Schleimsäure statt Milchsäure.
„	393	„	18	„	„	„	$C_4 H_{10} O$ + aq. statt $C_4 H_{12} O$.
„	393	„	16	„	„	„	4 aq. statt 3 aq.
„	403	„	11	„	„	„	Kalium statt Chlor.
„	415	„	3	„	oben	„	½ At. statt 2 At.
„	422	„	13	„	unten	„	2 fach statt 3 fach.
„	443	„	8 u. 9.	„	oben	„	Kleesäuregas statt Kleeäthergas.
„	462	„	19	„	„	„	Weingeist statt Wasser.
„	470	„	4	„	unten	„	$3 (C_4 H_{10} O)$ statt $C_4 H_{10} O$.
„	476	„	1	„	oben	„	Acetyloxyd statt Aldehydoxyd.
„	488	„	6	„	unten	„	Lösung von Kali statt Lösung.
„	502	„	11	„	„	„	Kohlenoxyd statt Kohlensäure.
„	513	„	1	„	oben	„	$C_7 H_6 O_4$ statt $C_6 H_6 O_4$.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

I. Organische Säuren, deren Verbindungen und Zersetzungsprodukte 1

Säuren, welche aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen 1

Kleesäure 1
Oxamid 6
Croconsäure 10
Rhodizonsäure 12
Honigsteinsäure 14

Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen 16

Ameisensäure 17
Formicon 23
Weinsäure 25
Traubensäure 29
Metaweinsäure 32
Brenzweinsäure 36
Brenztraubensäure 37
Citronensäure 39
Brenzcitronensäure 44
Parabrenzcitronensäure . . 45
Aepfelsäure 46
Equisetsäure 50
Fumarsäure 51
Bernsteinsäure 53
Succinon 56
Bisuccinamid 56
Mekonsäure 58
Komensäure 61

Seite

Brenzmekonsäure 62
Eichengerbsäure 63
Gallussäure 67
Ellagsäure 71
Para-ellagsäure 72
Brenzgallussäure 73
Melangallussäure 75
Catechugerbsäure 78
Catechusäure 79
Rubinsäure 82
Japonsäure 82
Chinagerbsäure 84
Chinaroth 85
Kinogerbsäure 86
Chinasäure 87
Brenzchinasäure 89
Milchsäure 89
Brenzmilchsäure 92
Essigsäure 94
Aceton 102
Askarsin 106
Alkargen 110
Buttersäure 115
Butyron 117
Butyrin 118
Baldriansäure 120
Valeron 123
Delphinsäure 125
Delphinon 127
Delphinin 127
Capronsäure 129
Caprinsäure 129
Hircinsäure 130
Crotonsäure 131
Sebadillsäure 131
Ricintalgsäure 132
Riciuölsäure 132

	Seite
Ricinussäure	132
Talgsäure	133
Stearon	136
Stearin	136
Glycerin	137
Glycerinschwefelsäure	139
Stearin	140
Margarinsäure	143
Margaron	144
Margarin	145
Margarinschwefelsäure	146
Hydromargarinsäure	147
Metamargarinsäure	148
Hydromargaritinsäure	149
Oelsäure	150
Oleon	152
Olein	153
Oleinschwefelsäure	155
Hydrooleinsäure	156
Metaoleinsäure	156
Oleen	157
Elaen	158
Elaidin	159
Elaidinsäure	161
Palmin	162
Palminsäure	163
Fettsäure	163
Fette	164
Seifen und Pflaster	168
Aethal	170
Ceten	173
Chlorcethyl	174
Cethyloxydschwefelsäure	175
Cetin	175
Cerain	177
Cerin	178
Miricin	179
Wachs	179
Amygdalinsäure	180
Amygdalin	181
Bittermandelöl	187
Benzoesäure	190
Benzin	199
Nitrobenzid	201
Stickstoffbenzid	202
Sulfobenzid	203
Benzidschwefelsäure	204
Chlorbenzin	205
Chlorbenzid	206
Brombenzin	206
Brombenzid	206
Benzon	207
Benzoeschwefelsäure	208
Brombenzoesäure	209
Chlorbenzoyl	210
Brombenzoyl	211
Jodbenzoyl	212

	Seite
Schwefelbenzoyl	212
Cyanbenzoyl	212
Benzamid	213
Bibenzamid	215
Hydrobenzamid	218
Benzoin	220
Brombenzoin	221
Benzoyl (?)	221
Bittermandelölschwefelsäure	222
Mandelsäure	223
Urinsäure	224
Benzoesaures Bittermandelöl	226
Zimmtöl	226
Zimmtsäure	229
Chlorocinnose	230
Nelkensäure	233
Caryophyllin	234
Nelkencampher	244
Spiräasäure	235
Chlorspiroylsäure	237
Bromspiroylsäure	238
Asparaginsäure	239
Asparagin	240
Caffein	243
Caffesäure	245
Säuren, welche aus: 1) Kohlenstoff und Stickstoff, 2) Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, 3) Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff u. Sauerstoff bestehen	245
Cyan	245
Cyanwasserstoff	247
Azulmsäure	248
Paracyan	249
Paracyansäure	249
Cyansäure	260
Harnstoff	251
Cyanursäure	254
Cyansäurehydrat	256
Unlösliche Cyanursäure	258
Cyanäther	259
Cyanylsäure	260
Chlorcyan	261
Parachlorcyan	262
Bromcyan	263
Jodcyan	264
Schwefelcyan	264
Schwefelcyanwasserstoffsäure	265
Melon	268
Melonwasserstoffsäure	270
Melam	270
Melamin	272

	Seite
Ammelin	274
Ammelid	276
Harnoxyd	278
Cystin	279
Harnsäure	280
Allantoïn	285
Taurin	286
Cholsäure	287
Anhang.	
Nicht genau untersuchte Säuren	289
Lactucasäure, Lichensäure	289
Schwammsäure	289
Boletsäure, Kramersäure	290
Caincasäure	290
Rocellsäure, Grünsäure	291
Chinovasäure, Coccogninsäure	292
Tanacetsäure, Coniinsäure	292
Atropasäure, Polygalasäure	292
Solansäure	292
Nachtrag	292
II. Indifferente, Stickstoff-freie organische Verbindungen und deren Zersetzungsprodukte	294
Sauerstoffreiche Verbindungen, welche Wassertoff u. Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser enthalten	294
Holzfaser	294
Holzschwefelsäure	302
Mark der Pflanzen	303
Pollenin	303
Fungin	304
Kork	304
Korksäure	305
Suberon	307
Stärkmehl	309
Inulin	320
Moosstärke	321
Metaceton	323
Rohrzucker	325
Gummi	331
Pflanzenschleim	335
Calendulin	337
Gallerte	338
Gallertsäure	339
Schleimsäure	340
Metaschleimsäure	341
Brenzschleimsäure	342
Milchzucker	343
Traubenzucker	346
Schleimzucker	351
Humussäure	353
Quellsäure	356
Quellsatzsäure	357
Geistige Gährung	361
Gährung der Zuckersäfte	362
Gährung Stärkmehl-haltiger Stoffe	364
Darstellung des Malzes	365
Das Maischen	367
Gährung	369
Hefe	371
Schleimige Gährung	377
Fuselöl	378
Oenanthsäure	379
Fuselöl aus Getreidebranntwein	380
Kornöl	381
Fuselöl aus Kartoffelbranntwein	381
Weingeist	382
Aethyl	405
Aether	405
Aetherschwefelsäure	418
Aetherschwefels. Weinöl	421
Weinöl	423
Aetherphosphorsäure	426
Salpeteräther	427
Kohlensäureäther	430
Aetherkohlensäure	431
Oxychlorocarbonäther	433
Aethercarboamid	434
Aetherschwefelkohlenstoffsäure	437
Aetherchlorplatinsäure	438
Kleeäther	442
Aetherkleesäure	445
Aetheroxamid	445
Ameisenäther	447
Weinäther	448
Aetherweinsäure	448
Aethertraubensäure	450
Brenzweinäther	450
Citronenäther	451
Brenzcitronenäther	451
Aepfeläther	451
Bernsteinäther	451
Essigäther	453
Baldrianäther	454
Benzoeäther	454
Cyanäther	455
Schleimsäureäther	456
Brenzschleimäther	456
Chlorbrenzschleimäther	457
Chlorcyanäther	458
Oenanthäther	459
Aetherkali	460
Chloräthyl	461

Seite
Bromäthyl 462
Jodäthyl 463
Doppelt Schwefeläthyl . . . 464
Aethylschwefelwasserstoffsäure 465
Aethylcyanwasserstoff . . . 467
Acetyl 471
Acetyloxyd 471
Aldehyd 472
Acetal 476
Aldehydharz 477
Aldehydsäure 477
Essiggährung 477
Knallsäure 480
Aetheringas 481
Aetherinschwefelsäure . . . 482
Isäthionsäure 483
Althionsäure 484
Chlorätherin 485
Chlorätherid 487
Bromätherin 488
Bromätherid 488
Jodätherin 489
Jodätherid 490
Vierfach Schwefelätherin . . 490
Halbschwefelätherinschwefelsäure 491
Dreifach Schwefelätherinschwefelwasserstoff 493
Thialöl 494
Anderthalb Chlorkohlenstoff 496
Einfach Chlorkohlenstoff . 497
Chlorformyl 497
Bromformyl 499
Jodformyl 499
Chloral 501
Bromal 505
Jodal 505
Chloratheral 506
Schwerer Bromäther . . . 507

Sauerstoffreiche Verbindungen, welche Wasserstoff u. Sauerstoff nicht im Verhältnisse wie im Wasser enthalten 507

Mannit 507
Schwammzucker 509
Glycyrrhizin 509
Anhang zu den indifferenten Verbindungen 510
Nicht gefärbte Verbindungen 511
Anemonin 511
Anemoninsäure 513
Anemonsäure 514
Antiarin 514
Seite
Arthanitin 515
Aurantiin 516
Cetrarin 517
Cetrarinblau 519
Cocculin 519
Untercocculinsäure 521
Columbin 521
Corniin 523
Cusparin 523
Daphnin 524
Datiscin, Elaterin 524
Fraxinin, Imperatorin . . 525
Laurin 526
Liriodendrin, Mekonin . . 527
Nitromekoninsäure . . . 529
Mechloinsäure 530
Mekoninharz 531
Melampyrin 531
Olivil, Peucedanin 532
Phloridzin 533
Phyllyrin 534
Picrolichenin 535
Polychrom 537
Populin 540
Primulin 541
Quassiin 542
Salicin 543
Salicylwasserstoff . . . 545
Santonin 546
Saponin 551
Saponinsäure 552
Scillitin 553
Senegin 553
Smilacin 555
Sparfiin, Surinamin . . . 556
Tanghinin 557
Variolarin, Wermuthbitter . 558
Zanthopikrin 560
Gefärbte Verbindungen . . 560
Alkannaroth 562
Brasilin 563
Carotin 564
Carthamin, Curcumin . . . 565
Erythrin 565
Pseudoerythrin 567
Erythrinroth 568
Weinrothes Pigment, Orseille 569
Persio, Cudbear, Lakmus . 569
Evonymin, Gentianin . . . 571
Guajacin, Hämatin 572
Krapp 572
Krapppurpur 573
Krapproth, Krapporange . 574
Krappgelb, Krappbraun . 575
Alizarin, Purpurin . . . 575
Luteolin 576
Morin 577

	Seite
Orcin	578
Orcein	580
Orellin	580
Plumbagin	581
Quercitrin	582
Rhabarbarin	583
Rhaponticin	585
Rumicin, Saflorgelb	585
Safrangelb	585
Santalin	586
Arecaroth, Aurin, Chicaroth, Draconin	587
Kermesbeerenroth, Rhamnusgelb, Saftgrün	587
Blattgrün	588
Erythrophyll	591
Xanthophyll	592
Ueber die Kunst zu färben	593
Extractivartige Stoffe	595
Aloebitter, Arnicin	595
Asarin, Cassiin, Carthatin, Colocynthin	596
Cubebin, Diosmin, Ergotin, Ilicin	596
Lupulin, Menyanthin	596
Mudarin, Polygalin, Rhamnusbitter	597
Scordiin, Scutellarin, Serpentarin	597
Extraktivstoff, Extraktabsatz, Extrakt	597
Nachtrag zum ersten Bande	600
Rhodizonsäure	600
Ameisensäure	600
Weinsäure, Metaweinsäure	601
Fumarsäure	601
Akonitsäure	601
Mekonsäure	601
Wachs	601
Benzoesäure	602
Spiräasäure	602
Chlorspiroylsäure	603
Doppelt Chlorspiroyl	604
Bromspiroylsäure	604
Anderthalb Bromspiroylsäure	605
Nitrospiroylsäure	606
Caffein	608
Harnsäure	608
Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure	609
Alloxan	611
Alloxansäure	613
Mesoxalsäure	614
Dialursäure	614
Thionursäure	614
Mykomelinsäure	615
Alloxantin	616
Parabansäure	617
Oxalursäure	618
Uramil	618
Uramilsäure	621
Murexid	621
Murexan	623
Uebersicht	624
Benzoeschwefelsäure	624
Cyanäther, Stärkmehl	624
Inulin, Moosstärke, Gummi, Pflanzenschleim	624
Hefe	624
Fuselöl der Kartoffeln	624

BAYER. STAATS BIBLIOTHEK MUENCHEN